PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21 — 1. November 1939 — Redaktionsschluß für Nr. 23 am 15. November 1939 — 40. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

E. Fischer, Dielektrische Relaxationsuntersuchungen im Hinblick auf die molekulare und intermolekulare Struktur von Dipolflüssigkeiten. S. 645.

K. Sapper, Das Äquivalenzprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 663.

C. F. v. Weizsäcker, Bemerkungen zu vorstehender Arbeit. S. 667.

Besprechungen:

W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. S. 667.

The National Physical Laboratory. Abstracts of Papers published in the Year 1937.

The National Physical Laboratory. Report for the Year 1938. S. 668.

Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1939/40. S. 668.

Nachrichten. S. 672.

ABHANDLUNGEN

Dielektrische Relaxationsuntersuchungen im Hinblick auf die molekulare und intermolekulare Struktur von Dipolflüssigkeiten

Von Erich Fischer

I. Einleitung

Das dielektrische Verhalten von polaren Flüssigkeiten, d. h. die Erscheinungen der anomalen Dispersion und Absorption werden in der Debyeschen Theorie zunächst formal beschrieben durch Einführung einer charakteristischen Relaxationszeit τ für die Einstellung der Dipolmoleküle in der zu betrachtenden Flüssigkeit. Durch ihre Größe und durch die Werte der statischen DK ε_1 und der optischen DK $\varepsilon_0 = n^2$ ist der Verlauf der Dispersions- und Absorptionskurve eindeutig festgelegt. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die gemessenen Kurven meist sehr gut mit den Debyeschen Kurven übereinstimmen, die man mit einer entsprechend gewählten Relaxationszeit als Parameter berechnet. Nach dieser zunächst formalen Beschreibung führt uns tiefer in das Problem des Mechanismus der dielektrischen Relaxation die Frage nach dem Zusammenhang der Relaxationszeit mit der molekularen und intermolekularen Struktur der Flüssigkeit. Hier ist der Ausgangspunkt die einfache Modellvorstellung von Debye, nach welcher man das Molekül als starre Kugel vom Radius a betrachtet, die bei der Einstellung im Feld und der Brownschen Rotationsbewegung Reibungswiderstand nach dem Stokesschen Gesetz erfährt (Reibungsgröße $\varrho = 8\pi\eta a^3$ für die Rotation); dabei wird die Viskosität für die molekulare Reibung versuchsweise gleich der makroskopisch gemessenen gesetzt. Auf Grund dieses Bildes berechnet sich die Relaxationszeit zu $\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT}$, also als proportional dem Volumen des Moleküls und der Viskosität der Flüssigkeit und umgekehrt proportional der Temperatur.

Es erweist sich für eine systematische Betrachtung als vorteilhaft, die Voraussetzungen und Vereinfachungen des genannten Modells in zwei getrennte Fragestellungen zu scheiden: die eine, die sich im wesentlichen nur auf das einzelne Molekül und seine Struktur bezieht, die andere, die sich auf die intermolekulare Wechselwirkung, also auf die Beeinflussung der Einstellung und Reibung des Moleküls durch das innere Feld und die quasikristalline Struktur in der Flüssigkeit bezieht.

I. Das einfache Modell der Kugel mit starr verbundenem Dipol läßt unberücksichtigt die spezielle Struktur des Moleküls (Molekülgestalt, Vorhandensein von inneren Rotationsfreiheitsgraden polarer Gruppen).

II. Die Rotation des Moleküls in der Umgebung seiner Nachbarn wird als unbehindert durch ausgesprochene Richtkräfte (allgemeine Dipol-Dipolwechselwirkung, spezielle Assoziationskräfte, „Hydroxylbindung") angenommen (die Einstellung also nur durch das nach Clausius-Mossotti berechnete innere Feld bewirkt) und dementsprechend auch die Reibung in einem Kontinuum nach dem Stokesschen Gesetz berechnet.

Die zweite Voraussetzung ist nun bei den stark polaren Flüssigkeiten sicher nicht erfüllt, und gerade die daherrührenden Abweichungen

sind in bezug auf die Fragen der Flüssigkeitsstruktur besonders interessant. Vorbedingung für die Erforschung der quasikristallinen Struktur aus Messungen der dielektrischen Relaxation ist jedoch, daß man den Einfluß der Molekülstruktur, also die Abweichungen nach I übersieht. Man kann nun diesen Einfluß für sich betrachten, indem man die Dipolmoleküle in verdünnter Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel untersucht, so daß die Dipol-Dipolwechselwirkung zu vernachlässigen ist. Man darf dann erwarten, daß die Voraussetzung einer durch spezielle Richtkräfte nicht behinderten Rotation zutrifft, wobei man noch die Möglichkeit offenläßt, daß der absolute Betrag der Relaxationszeiten noch dadurch geändert wird, daß die molekulare Viskositätskonstante gegenüber der makroskopischen in definierter Weise, etwa durch einen konstanten oder von der Molekülgröße abhängigen Faktor, verschieden ist. Es ergibt sich demnach die Aufgabe, den Einfluß der Molekülstruktur unter diesen übersichtlichen Bedingungen quantitativ zu erfassen. Den Einfluß der „Flüssigkeitsstruktur" in der reinen Dipolflüssigkeit kann man dann als Zusatzeffekt auffassen; man wird dann die Relaxationszeiten für die beiden Fälle vergleichen, wobei man die Verschiedenheit der Viskosität berücksichtigt, und versuchen, daraus Schlüsse über die Struktur der Flüssigkeit zu ziehen. Tabelle I veranschaulicht schematisch die Systematik der dielektrischen Relaxationsuntersuchungen.

Tabelle I

Systematik der Relaxationsuntersuchungen

Voraussetzungen des einfachen Modells	Abweichungen beziehen sich auf	Untersuchungsgebiet
I Molekülkugel mit starrem Dipol	Molekülstruktur	Verdünnte Lösungen
II Clausius - Mossotti-Feld und StokesscheReibung (keine intermolekularen Richtkräfte)	Flüssigkeitsstruktur	Reine Dipolflüssigkeit

Die Auffassung des Struktureinflusses als Zusatzeffekt unter Beibehaltung der Viskosität als bestimmendem Faktor hat trotz des offenbaren Zusammenhanges zwischen Flüssigkeitsstruktur und Viskosität einen Sinn; denn u. a. zeigen Untersuchungen von Jackson[1]), daß bei einer zähen Dipolflüssigkeit wie Permitol (Mischung verschiedener chlorierter Diphenyle), wenn man die Viskosität durch Temperaturänderung um mehrere Zehnerpotenzen ändert, die Relaxationszeit recht genau proportional $\frac{\eta}{T}$ ist. Nur bei den Alkoholen, also bei Wechselwirkung durch die *OH*-Gruppen, scheint nach einer Beobachtung von Hackel[1]) der Zusammenhang nicht so einfach zu sein. Im allgemeinen Fall, d. h. bei normaler elektrostatischer Dipolwechselwirkung, liegt kein theoretischer und experimenteller Grund gegen den Versuch vor, die Betrachtung der Flüssigkeitsstruktur als Zusatzeffekt bei der Stokesschen Rotationsreibung anzunehmen. Das entspricht auch der Vorstellung, die Debye[2]) für den Einfluß der quasikristallinen Struktur auf die Molekularpolarisation und die dielektrische Relaxationszeit entwickelt hat. Danach wird das Dipolmolekül durch seine Umgebung mit einer potentiellen Energie-$E\cos\vartheta$ an eine gewisse durch die Orientierung der Nachbarmoleküle definierte, mit der Zeit langsam variierende Richtung gekoppelt (ϑ = Winkel zwischen dem Moment des Moleküls und der betreffenden Richtung). Die Behinderungsenergie E ergibt eine Verkleinerung der Molekularpolarisation gegenüber der aus dem Dipolmoment des freien Moleküls berechneten und ebenfalls eine verkleinerte Relaxationszeit (bzw. Auftreten mehrerer verkleinerter Relaxationszeiten), die sich jedoch stets durch einen sogenannten Reduktionsfaktor aus der für das frei drehbare Molekül unter Annahme Stokesscher Reibung berechneten Relaxationszeit ableiten läßt. Die Behinderungsenergie tritt also nach Debye als Zusatzeffekt zu dem nach Clausius-Mossotti berechneten inneren Feld, das der homogenen Polarisation des Dielektrikums Rechnung trägt, hinzu, und obwohl für $E \gg kT$ eigentlich nur noch Pendelungen um die durch die Struktur bestimmten Richtungen stattfinden, bleibt der Zusammenhang mit der Viskosität bestehen. Die Theorie des inneren Feldes, die Onsager[3]) für den statischen Fall entwickelt hat und die sich formal auch durch den Debyeschen Ansatz beschreiben läßt, hat kürzlich Cole[4]) auch auf die Relaxationserscheinungen erweitert, und sie führt im wesentlichen zu ähnlichen Aussagen. In der Diskussion werden wir uns der Einfachheit halber nur auf die Debyesche Theorie beziehen.

1) W. Jackson, Proc. Roy. Soc. (A) **153**, 158, 1936.

1) W. Hackel, Physik. Zeitschr. **38**, 199, 1937.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, und 193, 1935; P. Debye und W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28**, 28, 1937; siehe auch J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 383, 1932; Ann. d. Phys. (5), **29**, 48, 1937.

3) L. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486, 1936.

4) R. H. Cole, Journ. Chem. Phys. **6**, 385, 1938.

Um eine Ausgangsgrundlage für die Untersuchung des zusätzlichen Einflusses der quasikristallinen Struktur zu schaffen, befaßt sich die vorliegende Arbeit systematisch mit der unter I genannten Einwirkung der Molekülstruktur auf die dielektrische Relaxation, also mit verdünnten Lösungen von Dipolen in einer unpolaren Flüssigkeit. Daß die Relaxationszeiten entsprechend der Formel $\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT}$ allgemein proportional dem Volumen des Moleküls und der Viskosität des Lösungsmittels ansteigen, ist bereits früher gezeigt worden[1]). Neuere Untersuchungen an entsprechend ausgewählten Molekülen haben nun ergeben[2]), daß das einfache Modell, welches das Molekül als Kugel mit starr verbundenem Dipol betrachtet, nicht ausreicht und man der Gestalt des Moleküls und eventuell dem Vorhandensein von inneren Rotationsfreiheitsgraden polarer Gruppen Rechnung tragen muß. Die Abweichungen ließen sich deuten bezüglich der Molekülgestalt durch die Theorie von Perrin[3]), in welcher die Moleküle in nächster Näherung als Ellipsoide aufgefaßt werden, und für Moleküle mit frei drehbaren Gruppen nach einer theoretischen Arbeit von A. Budó[4]). Es soll nun versucht werden, ein großes Material, das alle prinzipiell wichtigen Fälle, vor allem auch aliphatische Kettenmoleküle enthält, nach diesen theoretischen Ansätzen zu behandeln. Insbesondere ist die absolute Größe der Relaxationszeit der Moleküle in der verdünnten Lösung möglichst genau zu bestimmen und damit zu prüfen, ob die makroskopisch gemessene Viskosität direkt oder mit einem allgemeinen Reduktionsfaktor auf molekulare Dimensionen übertragen werden kann. In einigen Fällen kann dann bereits ein Vergleich mit schon vorliegenden Werten der Relaxationszeit der reinen Dipolflüssigkeit vorgenommen und der Einfluß der quasikristallinen Struktur diskutiert werden.

II. Theoretisches über den Zusammenhang von Molekülstruktur und dielektrischer Relaxation

Während nach dem einfachen Kugelmodell der (komplexe) Dipolanteil der Molekularpolarisation nach Debye durch den Ausdruck

$$P = \frac{4\pi N}{3}\frac{\mu^2}{3kT}\frac{1}{1+i\omega\tau}$$

mit nur einer Relaxationszeit τ beschrieben wird, ergibt sich für ellipsoidförmige Moleküle nach Perrin

$$P = \frac{4\pi N}{3}\frac{1}{3kT}\left|\times\left|\frac{\mu_a^2}{1+i\omega\tau_a}+\frac{\mu_b^2}{1+i\omega\tau_b}+\frac{\mu_c^2}{1+i\omega\tau_c}\right|\right| \quad (1)$$

wobei μ_a, μ_b, μ_c die Komponenten des Dipolmoments in den Richtungen der Hauptachsen a, b, c des Ellipsoids sind und τ_a, τ_b, τ_c Relaxationszeiten, die sich aus den geometrischen Abmessungen des Moleküls berechnen lassen. In einer vorhergehenden Arbeit [A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto[1]] wurden die Formeln von Perrin in eine solche Form gebracht, daß die τ_i sich leicht berechnen lassen, und es wurde eine Tabelle aufgestellt, aus der das Verhältnis der τ_i des Ellipsoids zu der Relaxationszeit τ_0 für eine Kugel gleichen Volumens als Funktion der Achsenverhältnisse sofort zu entnehmen ist, so daß man die Einwirkung der Molekülgestalt in bezug auf die nur mit Berücksichtigung des Molekülvolumens berechnete Relaxationszeit $\tau_0 = \frac{4\pi\eta abc}{kT}$ theoretisch leicht übersehen kann. Die Beschreibung als Ellipsoid ist für die meisten Moleküle bereits eine sehr gute Annäherung an die wirkliche Gestalt.

Man erhält also eine einzige Relaxationszeit nur in den Fällen, in welchen das Moment in einer der Hauptachsen des Ellipsoidmoleküls liegt, bei einer gewinkelten Lage aber deren zwei oder drei. Die Verhältnisse werden jedoch auch im allgemeinen Fall übersichtlich in einem Frequenzgebiet, das nach der langwelligen Seite hin von dem durch sämtliche Relaxationszeiten definierten Dispersionsgebiet genügend weit entfernt ist $\left(\omega \ll \frac{1}{\tau_i}\right)$, also bei Messungen des dielektrischen Verlustes bei längeren Wellen. Dann ist, wie eine Ausrechnung zeigt, die in 1 cm³ im Feld $Ee^{i\omega t}$ entwickelte Verlustwärme

$$W = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_1 - n^2)\frac{\varepsilon_1+2}{n^2+2}\omega^2 E^2 \times\left(\frac{\mu_a^2}{\mu^2}\tau_a+\frac{\mu_b^2}{\mu^2}\tau_b+\frac{\mu_c^2}{\mu^2}\tau_c\right), \quad (2)$$

während der alte Ausdruck

$$W = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_1 - n^2)\frac{\varepsilon_1+2}{n^2+2}\omega^2 E^2\tau \quad (3)$$

1) G. Martin, Physik. Zeitschr. **37**, 665, 1936; W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **38**, 574, 1937.
2) S. Miyamoto und A. Budó, Physik. Zeitschrift **39**, 587, 1938; E. Fischer, Physik. Zeitschr. **39**, 845, 1938; Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 531, 1938; A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto, Physik. Zeitschr. **40**, 337, 1939; E. Fischer und F. C. Frank, Physik. Zeitschr. **40**, 345, 1939.
3) F. Perrin, Journ. Phys. (7) **5**, 497, 1934.
4) A. Budó, Physik. Zeitschr. **39**, 706, 1938.

1) l. c.

war. Der Verlust besteht also aus drei durch die Relaxationszeiten τ_a, τ_b, τ_c bewirkten Beträgen, die entsprechend der Größe der Quadrate der Momentkomponenten $\mu_a^2, \mu_b^2, \mu_c^2$ aufgeteilt sind. Bezeichnet man das Gesamtmoment des Moleküls mit $\mu = \sqrt{\mu_a^2 + \mu_b^2 + \mu_c^2}$, so mißt man aus dem Verlust bei langen Wellen eine Relaxationszeit $\tau = \frac{\mu_a^2}{\mu^2}\tau_a + \frac{\mu_b^2}{\mu^2}\tau_b + \frac{\mu_c^2}{\mu^2}\tau_c$, die wir als „Langwellenrelaxationszeit" bezeichnen wollen und die man dann zur Untersuchung des Einflusses der Molekülgestalt mit der für eine Kugel gleichen Volumens berechneten (τ_0) vergleichen kann. Die $\tau_{a,b,c}$ sind stets größer als τ_0; bei $a > b > c$ ist $\tau_a > \tau_b, \tau_c$, weil bei der Drehung des in der langen Achse gelegenen Moments der wirksame Reibungsdurchmesser am größten ist (s. die zitierte Tabelle und die in der Einleitung der betreffenden Arbeit enthaltene anschauliche Darstellung).

Es sei hier, um Mißverständnissen zu begegnen, bemerkt, daß die Additivität der von den verschiedenen Relaxationszeiten herrührenden Anteile des dielektrischen Verlustes (bzw. von ε'' oder von der Dipolleitfähigkeit $\Delta\varkappa$) nur für lange Wellen Gültigkeit hat. Dagegen sind die die Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' beschreibenden Ausdrücke:

$$\varepsilon' - n^2 = \frac{S \cdot \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_s^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \frac{S \cdot \lambda \cdot \lambda_s}{\lambda^2 + \lambda_s^2}$$

bzw.

$$\Delta\varkappa = \frac{S \cdot \lambda_s}{60\,(\lambda^2 + \lambda_s^2)}$$

(n Brechungsindex, $S = \varepsilon_1 - n^2 = DK$-Sprung, $\lambda_s = 2\pi c \frac{\varepsilon_1 + 2}{n^2 + 2} \cdot \tau$ = Sprungwellenlänge) unter der Voraussetzung nur einer Relaxationszeit abgeleitet und bei Annahme von mehreren Relaxationszeiten nicht additiv. Eine für alle Frequenzen gültige Additivität besteht nur für die Ausdrücke $\frac{\mu_i^2}{1 + i\omega\tau_i}$ in der (komplexen) Dipolpolarisation. Wien[1]) und Schreck[2]) haben für eine inhomogene Flüssigkeit, die zwei Sorten von Dipolen mit verschiedenen Relaxationszeiten enthält – ein Fall, der formal demjenigen von einem Dipol mit zwei Relaxationszeiten entspricht –, den Einfluß auf den Verlauf der Dispersions- und Absorptionskurve berechnet. Da sie dabei die Additivität der Formeln für $\varepsilon' - n^2$ und ε'' bzw. $\Delta\varkappa$ voraussetzen, ist das berechnete Kurvenbild nicht allgemein, sondern zeigt nur angenähert den Spezialfall von zwei sehr weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten. Eine strenge Berechnung des Verlaufs von ε' und ε'' aus der komplexen Dipolpolarisation mit mehreren Relaxationszeiten ist anschaulich weniger übersichtlich und ergibt allgemein bedeutend geringere Wellungen der Kurven, als man unter der Vorstellung der Additivität in ε' und ε'' erwartet (bei Verschiedenheit der τ_i um einen Faktor 2–3 nur durch sehr genaue Dispersionsmessungen feststellbar). Damit sei auch den bei der ersten Betrachtung stets auftretenden Einwänden[1]) begegnet, daß bei Messungen im Dispersionsgebiet bisher keine Abweichungen, die auf mehrere Relaxationszeiten auf Grund der Molekülstruktur zurückzuführen wären, gefunden wurden[2]).

Der andere Effekt der Molekülstruktur, vom Vorhandensein frei drehbarer polarer Gruppen im Molekül herrührend, ist von A. Budó[3]) theoretisch behandelt worden, und zwar für den Fall, daß das Molekül außer einem festen Moment frei drehbare polare Gruppen mit Drehachsen in einer festen Richtung a und unveränderlichem Winkel zwischen drehbarem Moment und Drehachse besitzt. Liegt das feste Moment in Richtung der Drehachse a und ist die Summe aus dem festen Moment und den Komponenten der beweglichen Momente in der Drehachse gleich μ_a, so wird durch eine Reibungskonstante ϱ_a eine Relaxationszeit $\tau = \frac{\varrho_a}{2kT}$ im üblichen Sinne definiert für die Drehung des Moleküls durch das an dem festen Moment μ_a angreifende Drehmoment ($\varrho = 8\pi\eta a^3$ für die Kugel). Dagegen sollen für die Drehung der zu a senkrechten Momentkomponenten $\mu_\mathrm{I}, \mu_\mathrm{II} \cdots$ der drehbaren Gruppen (also für die rotierenden Komponenten) entsprechend kleinere Reibungsgrößen $\varrho_1, \varrho_2 \ldots$ maßgebend sein und Relaxationszeiten $\tau_\mathrm{I} = \frac{\varrho_\mathrm{I}}{2kT}$, $\tau_\mathrm{II} = \frac{\varrho_\mathrm{II}}{2kT}$, $\cdots$ ergeben, deren $\varrho_\mathrm{I}, \varrho_\mathrm{II} \ldots$ die harmonischen Mittelwerte aus ϱ_a und $\varrho_1, \varrho_2 \ldots$ sind:

$$\frac{2}{\varrho_\mathrm{I}} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1}; \quad \frac{2}{\varrho_\mathrm{II}} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_2}; \quad \cdots$$

1) M. Wien, Physik. Zeitschr. **37**, 155, 1936.
2) C. Schreck, Physik. Zeitschr. **37**, 549, 1936.

1) Dem Verfasser gegenüber gelegentlich brieflich geäußert.
2) Die Berechnungen über den Verlauf der Dispersions- und Absorptionskurve bei mehreren Relaxationszeiten wurden im Anschluß an diese Untersuchungen gemeinsam mit Herrn Klages durchgeführt. Herr Klages hat auch Messungen im Dispersionsgebiet bei kurzen Wellen zu dieser Frage an geeigneten Flüssigkeiten in Angriff genommen, worüber zusammen mit den ausführlichen Berechnungen später berichtet werden wird.
3) l. c.

Die (komplexe) Dipolpolarisation setzt sich dann wie im Fall der ellipsoidförmigen Moleküle zu

$$P = \frac{4\pi N}{3}\frac{1}{3kT} \times \left[\frac{\mu_a^2}{1+i\omega\tau_a} + \frac{\mu_1^2}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\mu_{11}^2}{1+i\omega\tau_{11}} + \cdots\right]$$

zusammen, woraus in gleicher Weise der Ausdruck für den Verlust bei langen Wellen folgt.

Die zum Teil selbständige Einstellung der kleinen drehbaren polaren Gruppen ergibt also stets eine Verkleinerung der Langwellenrelaxationszeit $\tau = \frac{\mu_a^2}{\mu^2}\tau_a + \frac{\mu_1^2}{\mu^2}\tau_1 + \frac{\mu_{11}^2}{\mu^2}\tau_{11} + \cdots$, $(\mu = \sqrt{\mu_a^2 + \mu_1^2 + \mu_{11}^2 + \cdots})$ gegenüber der für ein gleichgroßes starres Molekül gültigen τ_a, im Unterschied zu dem stets vergrößernden Einfluß der Abweichung von der Kugelgestalt. Da der Effekt der Molekülform in jedem Fall mehr oder weniger mitwirkt, wollen wir ihn in den obigen Formeln mit berücksichtigen. Zunächst werden wir bei der Reibungskonstanten ϱ_a für die am Moment μ_a bewirkte Drehung des Molekülganzen die Form und die Lage von μ_a zu den Achsen des Molekülellipsoids berücksichtigen. (In den meisten Fällen wird μ_a in einer der Hauptachsen liegen.) Dasselbe geschieht weiterhin bei der Berechnung von $\varrho_1, \varrho_{11}; \ldots$ $\left(\text{aus } \frac{2}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1}; \ldots\right)$. Bei unseren Beispielen wird nur der einfache Fall (μ_a in einer Hauptachse) auftreten. Das allgemeine Problem hat währenddessen A. Budó theoretisch behandelt[1]). Mit der Zusammenfassung der beiden theoretischen Ansätze werden wir eine große Anzahl von Molekülen behandeln können. Für aliphatische Kettenmoleküle mit mehreren verschiedenen variablen Drehachsen ist zwar die Theorie nicht entsprechend ausgebildet, doch langen die Formeln aus, um die Einflüsse der Molekülstruktur auch hier zu deuten.

Eine Aufspaltung in mehrere Relaxationszeiten erhält man nach Debye auch durch die Wirkung der quasikristallinen Struktur, und zwar in dem Fall, daß die Behinderungsenergie klein gegen die thermische Energie kT, aber merklich von o verschieden ist. Für verdünnte Lösungen kann man $E = o$ setzen und den Effekt vernachlässigen. Hat nun das in verdünnter Lösung untersuchte Molekül als reine Flüssigkeit eine Behinderungsenergie $E > o, \ll kT$, so kann man die Langwellenrelaxationszeiten für beide Fälle in Vergleich setzen und theoretisch deuten, da sich nach Debye und Ramm für $E \ll kT$ der Reduktionsfaktor für die wirksame Langwellenrelaxationszeit aus E berechnen läßt. Allerdings ist für $E \ll kT$ der Reduktionsfaktor nur sehr wenig von 1 verschieden, so daß Unterschiede gegenüber $E = o$ schwer festzustellen sind. Nach dem oben Gesagten über den geringen Einfluß mehrerer Relaxationszeiten auf die Form der Dispersionskurve werden Messungen im Dispersionsgebiet den Einfluß, wenn überhaupt, nur in einer geringen Verschiebung des Sprunggebietes nach kürzeren Wellen finden, d. h. einen Verlauf, der im wesentlichen durch die eine theoretisch erfaßbare Langwellenrelaxationszeit beschrieben werden kann. Während für $E \cong kT$ eine quantitative Deutung auf Grund der Debyeschen Behinderungsenergie große Schwierigkeiten bereitet, liegen die Verhältnisse für $E \gg kT$ wieder einfach. In diesem Fall soll die Relaxationszeit durch denselben Reduktionsfaktor verkleinert werden, durch den auch die aus der gemessenen DK folgende Dipolpolarisation $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d}$ gegenüber der aus dem Dipolmoment des freien Moleküls berechneten $\left(\frac{4\pi N}{3}\frac{\mu^2}{3kT}\right)$ verkleinert ist, so daß eine Prüfung der Theorie leicht möglich ist. In jedem Falle müssen dazu vorerst die entsprechenden Einflüsse der Molekülstruktur, welche eine Veränderung und Aufspaltung der Relaxationszeit ergeben, und die Beziehung zwischen molekularer und makroskopischer Viskosität durch genaue Absolutwerte von τ für verdünnte Lösungen geklärt werden.

III. Experimentelles

Die Relaxationszeiten der Dipolmoleküle in verdünnter Lösung (Lösungsmittel durchweg Benzol) wurden bestimmt durch Messung der dielektrischen Verluste nach der kalorimetrischen Methode mit der schon früher[1]) beschriebenen Apparatur. Die Meßfrequenz war $\nu = 69{,}75$ MHz ($\lambda = 4{,}301$ m), also klein gegen die das Gebiet merklicher Dispersion charakterisierende Frequenz $\frac{1}{2\pi\tau}$. Direkt beobachtet wurde in der an den Flüssigkeitskondensator angebrachten Kapillaren die bei Anlegen der Hochfrequenzspannung durch die Verlustwärme bewirkte Steigung des Flüssigkeitsmeniskus (s. in Fig. 1a das Schema des Meßkreises mit anschließendem Röhrenvoltmeter V), und zwar wurde für verschiedene Dipolkonzentrationen die Zunahme der Steiggeschwindigkeit gegenüber dem reinen Lösungsmittel gemessen, da dieses bereits für sich durch die Verluste im Glas und in den Zuleitungen eine Erwärmung ergibt; die Zunahme

[1]) Inzwischen erschienen: A. Budó, Physik. Zeitschr. **40**, 603, 1939.

[1]) E. Fischer und F. C. Frank, l. c.

der Steiggeschwindigkeit Δh ist dann proportional der Dipolverlustwärme W. Die Auswertung geschieht nach der für verdünnte Lösungen abgeleiteten [der Formel (3) in II entsprechenden] Beziehung

$$W = \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{3}\right)^2 \frac{2\pi C_{\text{el. st.}} N \cdot d_1 \omega^2 \mu^2}{M_1 \cdot 3kT} f_2 \tau V^2_{\text{el. st.}} \quad (1)$$

(W = gesamte im Kondensator der Leerkapazität C entwickelte Verlustwärme in $\frac{\text{erg}}{\text{sec}}$; $V_{\text{el.st.}}$ = Scheitelwert, ω = Kreisfrequenz der Hochfrequenzspannung; ε_1, d_1, $M_1 = DK$, Dichte und Molekulargewicht des unpolaren Lösungsmittels; N, k = Loschmidtsche und Boltzmannsche Konstante; f_2, μ, τ = Molenbruch, Dipolmoment, Relaxationszeit der Dipolsubstanz). Im Falle von mehreren Relaxationszeiten ist das nach dieser Beziehung bestimmte τ die oben definierte „Langwellenrelaxationszeit".

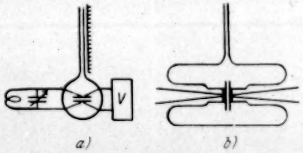

Fig. 1. a) Schema des Meßkreises, b) Form des Meßgefäßes.

Für Relativwerte der Relaxationszeiten, auf deren genaue Bestimmung in den früheren Mitteilungen das Hauptgewicht lag, ist bei der Anwendung der kalorimetrischen Methode nur Konstanz der Hochfrequenzspannung und der thermischen Bedingungen erforderlich gewesen. Dagegen macht eine Absolutbestimmung von τ eine genaue absolute Hochfrequenzspannungsmessung und eine Untersuchung des quantitativen Zusammenhanges zwischen der direkt beobachteten Steiggeschwindigkeit und der im Flüssigkeitskondensator entwickelten Wärmemenge notwendig.

Die Genauigkeit der Spannungsmessung wird, wenn wie in unserem Fall die Kapazität des Spannungsmessers (Röhrenvoltmeter) etwa 1 cm beträgt und die Zuleitungen zu ihm etwa eine Länge von 10 cm besitzen, kritisch bei Wellen unterhalb 5 m ($\nu = 60$ MHz); der Fehler, der quadratisch mit der Frequenz geht, kann dann bei $\lambda = 4{,}3$ m mehrere Prozent betragen. Zwischen der Spannung am Kondensator (V_K) und der am Voltmeter gemessenen (V_m) besteht eine Beziehung $V_K = V_m\ (1 - \omega^2 LC)$, wobei C und L im wesentlichen die Kapazität und Selbstinduktion der Voltmeteranordnung darstellen, deren Größenordnung man abschätzen kann. Andererseits ist der dielektrische Verlust für eine bestimmte Lösung proportional $\omega^2 V_K^2$. Man kann nun die Zuverlässigkeit der Spannungsmessung kontrollieren, indem man mit niedrigen Frequenzen beginnend, prüft, bis zu welchen Frequenzen (bei $\omega\tau \ll 1$) der Erwärmungseffekt entsprechend der Theorie genau quadratisch mit der Frequenz geht, wenn man $V_K = V_m$ setzt. Diese Prüfung ist in Fig. 2 für eine Lösung von 3,224 Mol-Proz. Monochlorbenzol in Benzol durchgeführt. Für die Frequenzen $\nu = 44{,}90$; 54,04 und 57,10 MHz, bei denen V_m nach der Abschätzung sicher innerhalb 1 Proz. mit V_K übereinstimmt, liegen die Meßpunkte sehr gut auf einer Geraden, die durch den Ursprung des Koordinatensystems (Verlust $= \nu^2$) geht. Der Fehler, der bei einer Messung bei $\nu = 69{,}75$ Mz,

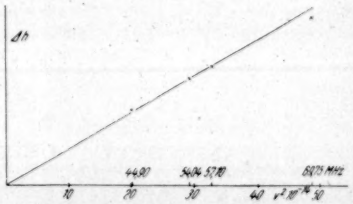

Fig. 2. Dielektrischer Verlust (Zunahme der Steiggeschwindigkeit) für eine Monochlorbenzollösung in Abhängigkeit vom Quadrat der Frequenz bei gleicher Spannung am Röhrenvoltmeter.

$\lambda = 4{,}301$ m durch Gleichsetzen von V_m und V_K entsteht, tritt wegen $V_m > V_K$ dadurch in Erscheinung, daß der entsprechende Wert etwas unterhalb der Geraden liegt. Für unsere allgemein bei $\lambda = 4{,}301$ durchgeführten Messungen ergibt sich daraus $V_K^2 = 0{,}94\ V_m^2$. Mit dieser Korrektion von 6 Proz. durfte der von der Spannungsmessung herrührende Fehler in der Absolutbestimmung von τ kleiner als 3 Proz. sein. Die Tatsache, daß bei genügend kleinen Frequenzen der Effekt genau proportional ν^2 ist und bei $\lambda = 4{,}301$ m die Korrektion etwa der einfachen Fehlerabschätzung entspricht, zeigt außerdem, daß die Hochfrequenzspannung vollkommen oberwellenfrei ist auf Grund der Zwischenschaltung eines abgestimmten Kreises zwischen Sender und Meßkreis.

Für die Absolutmessung von τ muß weiterhin aus der Steigung der Flüssigkeit in der Meßkapillaren die Verlustwärme in $\frac{\text{erg}}{\text{sec}}$ bestimmt werden können. Die Beziehung

$$W = \pi r^2 \frac{c \cdot d}{\alpha} \Delta h \frac{\text{cal}}{\text{sec}} = 4{,}186\, \pi r^2 \frac{c \cdot d}{\alpha} \Delta h \text{ Watt} \quad (2)$$

(r = Radius der Kapillaren in cm, Δh = Steigung in cm sec, c, d, α = spezifische Wärme, Dichte und Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit) setzt voraus, daß die gesamte in der Flüssigkeit entwickelte Verlustwärme nur die Flüssigkeit erwärmt. In Wirklichkeit fließt ein erheblicher Bruchteil über die Elektroden und die zu ihnen führenden Zuleitungen ab. Um uns die Verhältnisse zu veranschaulichen, ist in Fig. 1b die Form des Verlustmeßgefäßes ungefähr wiedergegeben. Die beiden kreisrunden Platinelektroden (2 cm Durchmesser, Abstand 1,5 mm) sind auf Platinröhrchen von 0,8 cm Durchmesser und 1,2 cm Länge geschweißt, welche wiederum mit zwei zylindrischen Einbuchtungen des Glasmantels so verschmolzen sind, daß von den Platten je zwei Zuführungen ohne Berührung mit Glas und Flüssigkeit abführen können. (Je eine der Leitungen führt zum Voltmeter.) Durch diese Anordnung sollen die Nullverluste (im Glas und in den Zuleitungen) besonders niedrig gehalten werden. (Aus diesem Grunde haben auch die Zuleitungen den verhältnismäßig großen Durchmesser von 2,5 mm.) Andererseits ist diese Form in thermischer Hinsicht wegen der Möglichkeit einer schnellen Ableitung der zwischen den Platten entwickelten Wärme weniger günstig. Um die Verhältnisse zunächst zu übersehen, wurde ein dem Meßkondensator ähnliches Gefäß gebaut mit dem Unterschied, daß zwischen den Platinplatten ein Heizdraht ausgespannt war, dem eine bekannte Gleichstromleistung zugeführt werden konnte. In der 4. Minute nach dem Einschalten – nach dieser Zeit wurden durchweg die Verlustmessungen ausgeführt – war die Steiggeschwindigkeit in diesem Versuchsgefäß nur etwa die Hälfte von dem Betrag, der sich aus der Anwendung der Beziehung (2) ergeben würde. Um zu einer zuverlässigen quantitativen Erfassung der Beziehung zu gelangen, mußten die wirklichen Verhältnisse noch besser angenähert werden, wobei zu beachten war, daß die durch die Steigung in der Kapillaren angezeigte Erwärmung aus zwei Anteilen besteht:

1. Aus dem Nullverlust, der im Glas und in den Zuleitungen entsteht und etwas verzögert die Wärme der Flüssigkeit zuführt.
2. Aus der zwischen den Kondensatorplatten erzeugten Dipolverlustwärme, die momentan entsteht und dann auch auf das ganze Meßgefäß und die Zuleitungen verteilt wird.

Dementsprechend wurde die thermische Eichung des Meßgefäßes folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurden die Zuleitungen zu den Kondensatorplatten in den zylindrischen Ausbuchtungen des Gefäßes mit einer Heizspirale umwickelt, der man eine Gleichstromleistung zuführte, die eine Erwärmung entsprechend dem Nulleffekt ergab. (Der zeitliche Verlauf des Anstiegs in der Kapillaren war wie der durch Hochfrequenz bewirkte bei Füllung des Gefäßes mit der unpolaren Flüssigkeit: allmähliche Zunahme der Steiggeschwindigkeit bis zu einem konstanten Wert in der 3. bis 5. Minute, dann Abfall.) Dazu wurde dann, dem Dipolverlust entsprechend, eine Erwärmung zwischen den Kondensatorplatten durch elektrolytische Stromleitung erzeugt, wozu das Gefäß mit Methylalkohol, dem eine Spur *NaCl* zugefügt war, gefüllt wurde. Die hineingesteckte Leistung wurde durch Strom- und Spannungsmessung (500 ~) bestimmt und untersucht, welcher Bruchteil der nach (2) berechneten Zunahme Δh des Anstiegs erhalten wird. Es ergab sich bei der elektrolytischen Heizung für verschiedene hineingesteckte Leistungen, die in der Größenordnung der sonst gemessenen Dipolverluste lagen, ein „Nutzeffekt" von 38 Proz., wenn die Steiggeschwindigkeit wie bei den Verlustmessungen in der 4. Minute nach dem Einschalten bestimmt wurde. Der aus der Zunahme der Steiggeschwindigkeit Δh nach (2) berechnete Wert der Verlustwärme W muß also auf Grund der Eichung noch mit einem Faktor $1:0{,}38 = 2{,}63$ multipliziert werden. Dann können wir nach Gleichung (1) aus der jeweiligen durch die aufgelösten Dipolmoleküle bewirkten Steiggeschwindigkeit (Differenz gegenüber dem reinen Lösungsmittel) den Absolutwert der Relaxationszeit berechnen, da außer V und W auch die übrigen Größen (ε_1, d_1, M_1, C, ω, μ, f_2) bekannt sind. Für die Genauigkeit des Absolutwertes kann man als eine vorsichtig geschätzte obere Fehlergrenze (insbesondere durch die kalorimetrische Eichung bedingt) etwa 8 Proz. angeben. Für o-Dichlorbenzol, das als Normalsubstanz gewählt wurde derart, daß die Steiggeschwindigkeiten für die Lösungen verschiedener Dipolmoleküle mit denjenigen der o-Dichlorbenzollösungen verglichen wurden, erhielt man aus den in der Tabelle II aufgeführten Meßdaten:

$$\tau = 1{,}65 \cdot 10^{-11}\ \text{sec}$$

(in Benzol bei 23,0°C, $\eta = 0{,}0065$)

Tabelle II

ε_1	d_1	M_1	C in cm	T	$V_m = 0{,}94\, V_k$ in Volt	ν in MHz	μ in D	$c \cdot d$ α	r in cm	Δh für $f_2 = 0{,}01$ in cm/min
2,278	0,868	78,11	2,145	295,2	600	69,75	2,26	288	0,02619	0,792

Die auf diesen Wert bezogenen Relativwerte für die übrigen gemessenen Dipolmoleküle besitzen im allgemeinen eine Genauigkeit von 2–3 Proz., unter der Voraussetzung, daß die Dipolmomente entsprechend genau bestimmt sind. Die Zunahme der Steiggeschwindigkeit der Lösung gegenüber dem Lösungsmittel war (mit Ausnahme der Alkohole) proportional der Dipolkonzentration der verdünnten Lösung (s. z. B. Fig. 3). Da durchweg mit demselben Meßgefäß, also unter denselben thermischen Bedingungen, gearbeitet wurde und die Hochfrequenzspannung am Röhrenvoltmeter stets $V_m = 600$ Volt betrug, war der Anstieg der Geraden in dem Diagramm Steiggeschwindigkeit gegen Konzentration dividiert durch das jeweilige μ^2 ein relatives Maß für die Relaxationszeit.

IV.
Meßresultate und ihre theoretische Diskussion

An folgenden Gruppen von Dipolmolekülen wurden die Relaxationszeiten in der verdünnten Lösung (Benzol 23,0°) gemessen:

1. Moleküle verschiedener Größe und Form mit fest verbundenem Dipolmoment.
2. Moleküle, die außer einer ausgesprochenen Form eine einzige Achse mit freier Drehbarkeit besitzen.
3. Aliphatische Kettenmoleküle.

Wir werden zunächst in den einzelnen Gruppen die gemessenen Relaxationszeiten mit den aus den theoretischen Ansätzen für den Einfluß der Molekülstruktur folgenden relativen Werten vergleichen; dazu bestimmen wir die geometrischen Abmessungen der Moleküle aus den Bindungsradien[1]) der Atome, wobei wir für die Begrenzungen nach außen noch eine Umhüllung von 0,5 Å addieren (Wirkungsradius = Bindungsradius + 0,5 Å). Die größten Ausdehnungen in drei zueinander senkrechten Richtungen werden als Achsen eines Ellipsoids aufgefaßt. Damit ist das Molekülvolumen definiert, das nach dem einfachen Modell die Relativwerte der Relaxationszeiten bestimmte, und wir haben dann den Einfluß der Molekülstruktur nach der Theorie von Perrin (bzw. der auf Grund derselben berechneten Tabelle) und der Theorie von Budó durch Multiplikation der Volumina mit bestimmten Faktoren zu berücksichtigen. Nach dem Vergleich der Relativwerte in den einzelnen Gruppen werden wir dann gesondert prüfen, wieweit durch die makroskopisch gemessene Viskosität bzw. durch ein mit einem Reduktionsfaktor multipliziertes η die Absolutwerte allgemein wiedergegeben werden können, und daraufhin in einzelnen Fällen einen Vergleich mit den für die reine Dipolflüssigkeit bereits gemessenen Relaxationszeiten durchführen.

1) Für *C* 0,70; *H* 0,30; *Cl* 1,0; *Br* 1,14; *O* 0,60; *N* 0,65 Å.

1. Moleküle verschiedener Größe und Form und mit unterschiedlicher, aber fester Lage des Dipolmoments

Fig. 3 gibt die Verlustmessungen (Zunahme der Steiggeschwindigkeit gegen Konzentration)

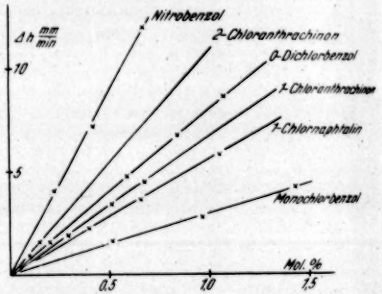

Fig. 3. Dielektrischer Verlust in Abhängigkeit von der Konzentration für Moleküle mit festem Dipolmoment.

für einige Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonderivate wieder. Aus den daraus folgenden Relativwerten der Relaxationszeiten (Anstieg der Geraden dividiert durch μ^2) erhält man mit dem absoluten Wert $\tau = 1{,}65 \cdot 10^{-11}$ für o-Dichlorbenzol die folgenden Absolutwerte, zu denen wir außerdem die aus den früheren[1]) Relativmessungen (gegen o-Dichlorbenzol) sich ergebenden Werte für 2,3- und 1,8-Dichloranthrachinon hinzufügen:

Tabelle III

Molekül	$\tau \cdot 10^{11}$ gemessen	$\tau_{theor.} \cdot 10^{11}$ (s. Text)
Monochlorbenzol ($\mu = 1{,}56$) .	1,26	1,78
o-Dichlorbenzol ($\mu = 2{,}26$) . .	1,65	1,65
Nitrobenzol ($\mu = 3{,}95$)	1,20	1,57
1-Chlornaphthalin ($\mu = 1{,}51$)	2,60	2,50
1-Chloranthrachinon ($\mu = 1{,}53$)	3,04	3,04
2-Chloranthrachinon ($\mu = 1{,}70$)	3,98	4,00
2,3-Dichloranthrachinon ($\mu = 2{,}82$)	7,59	5,32
1,8-Dichloranthrachinon ($\mu = 2{,}52$)	5,20	3,04

(Über die Bezeichnung der Substituenten im Naphthalin und Anthrachinonmolekül s. Fig. 4a.)

1) A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto, l. c.

Wir haben nun für die theoretische Beschreibung die nach der oben angegebenen Methode erhaltenen Abmessungen der Moleküle zu benutzen. a, b, c $(a > b > c)$ sind die Halbachsen des Ellipsoids, $a \cdot b \cdot c = V$ die das Molekülvolumen charakterisierende Größe (proportional

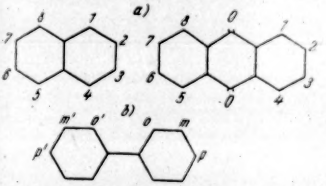

Fig. 4. Bezeichnung der Substituenten bei Naphthalin und Anthrachinon (a) und beim Diphenyl (b).

dem τ_0 des Kugelmodells), f_a, f_b, f_c sind die Faktoren, die der Molekülgestalt Rechnung tragen $\left(\frac{\tau_{a,b,c}}{\tau_0}\right.$ aus der von A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto berechneten Tabelle$\left.\right)$; die Indizes a, b, c beziehen sich dabei auf die Komponenten des Moments in den Richtungen a, b, c. Wir erhalten:

Monochlorbenzol:

$$a = 3{,}9,\ b = 2{,}8,\ c = 1{,}5\ \text{Å}$$
$$V = 16{,}4,\ f_a = 1{,}5,\ V \cdot f_a = 24{,}6$$

o-Dichlorbenzol:

$$a = 3{,}5,\ b = 3{,}2,\ c = 1{,}5$$
$$V = 16{,}8,\ f_a = 1{,}36,\ V \cdot f_a = 22{,}8$$

Nitrobenzol:

$$a = 3{,}8,\ b = 2{,}8,\ c = 1{,}2$$
$$V = 12{,}8,\ f_a = 1{,}7,\ f_a \cdot V = 21{,}7$$

1-Chlornaphthalin:

$$a = 4{,}2,\ b = 3{,}8,\ c = 1{,}5$$
$$V = 24{,}0,\ f_b = 1{,}47,\ V \cdot f_b = 35{,}3$$

1 Chloranthrachinon:

$$a = 5{,}3,\ b = 4{,}2,\ c = 1{,}5$$
$$V = 32{,}4,\ f_b = 1{,}55,\ V \cdot f_b = 50{,}2$$

2 Chloranthrachinon:

$$a = 6{,}0,\ b = 3{,}8,\ c = 1{,}5$$
$$V = 34{,}2,\ f_a = 2{,}15,\ f_a \cdot V = 73{,}5$$
$$f_b = 1{,}47,\ f_b \cdot V = 50{,}2$$

$$\frac{\mu_a^2}{\mu^2} = \frac{3}{4}, \qquad \frac{\mu_b^2}{\mu^2} = \frac{1}{4};$$

$$f \cdot V = \frac{\mu_a^2}{\mu^2} f_a \cdot V + \frac{\mu_b^2}{\mu^2} f_b \cdot V = 67{,}6$$

(zwei Relaxationszeiten; Langwellenrelaxationszeit τ prop. $f \cdot V$)

2,3-Dichloranthrachinon:

$$a = 6{,}0,\ b = 3{,}8,\ c = 1{,}5$$
$$V = 34{,}2,\ f_a = 2{,}15,\ V \cdot f_a = 73{,}5$$

1,8-Dichloranthrachinon:

$$a = 5{,}3\ b = 4{,}2,\ c = 1{,}5$$
$$V = 32{,}4,\ f_b = 1{,}55\ V \cdot f_b = 50{,}2$$

Die relativen, mit Berücksichtigung der Molekülstruktur berechneten Relaxationszeiten $f \cdot V$ haben wir nun auf den Wert $\tau = 1{,}65 \cdot 10^{-11}$ von o-Dichlorbenzol $(f \cdot V = 22{,}8)$ bezogen und zum Vergleich neben die oben angegebenen experimentellen Werte in die Spalte $\tau_{\text{theoretisch}}$ geschrieben. Daß der auf Grund der Molekülform und der verschiedenen Lage der Momente bewirkte Unterschied in den Relaxationszeiten der beiden gleichgroßen Dichloranthrachinonmoleküle $(\tau_{23} : \tau_{18} = 1{,}46)$ sehr gut mit dem berechneten Verhältnis $\left(\frac{73{,}5}{50{,}2} = \frac{5{,}32}{3{,}64} = 1{,}46\right)$ übereinstimmt, ist schon früher bemerkt worden. Das gleiche finden wir nun bei den Monochlorderivaten. Das Verhältnis sollte hier theoretisch $\left(\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{67{,}6}{50{,}2} = \frac{4{,}90}{3{,}64} = 1{,}35\right)$ nicht ganz so groß sein wie bei den Diderivaten, weil nur eine Komponente $\left(\sqrt{3} \cdot \mu\right)$ des Moments in der langen Achse a liegt, die andere $\left(\frac{\mu}{2}\right)$ in der Richtung b, was durch die experimentellen Werte $\left(\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{3{,}98}{3{,}04} = 1{,}31\right)$ bestätigt wird. Die gefundene Relaxationszeit für 1 Chlornaphthalin und auch noch die von 1- und 2-Chloranthrachinon stimmen recht gut mit den theoretischen auf o-Dichlorbenzol bezogenen Werten überein. Daß der theoretische Wert für Monochlorbenzol höher liegt als der für o-Dichlorbenzol, während experimentell durchaus vernünftig das umgekehrte Verhältnis gefunden wird, hat seinen Grund darin, daß bei der Beschreibung des C_6H_5Cl-Moleküls durch ein Ellipsoid in diesem ein beträchtlicher nicht von Atomen ausgefüllter Raum übrigbleibt, während bei o-Dichlorbenzol die Beschreibung eine gute Annäherung an die wirkliche Gestalt ist. Es fällt auf, daß die Dichloranthrachinonmoleküle im Vergleich zu o-Dichlorbenzol etwas größere Relaxationszeiten besitzen als man theoretisch erwartet. Da das hingegen bei den Monoderivaten nicht der Fall ist und wohl auch im Vergleich zu diesen der bei der Volumenberechnung nicht in Erscheinung tretende Unterschied durch das zusätzliche Chloratom die Größe der Abweichung nicht erklären dürfte, scheinen sich darin noch spezielle durch die Theorie nicht erfaßte Effekte anzudeuten. Im allgemeinen ist

jedoch die Übereinstimmung gut und insbesondere beim Vergleich in den Gruppen isomerer Moleküle unter sich (Mono- und Di-Derivate des Anthrachinons) quantitativ.

2. Moleküle mit einer Achse freier Drehbarkeit

Der Einfluß frei drehbarer Gruppen auf die Relaxationszeit wurde bereits in einer früheren Mitteilung[1]) an p-Xylylenverbindungen untersucht, d. h. Benzolringen, die in p-Stellung die um die C_{ar}-C_{aliph}-Bindung rotierenden polaren CH_2Cl bzw. CH_2Br-Gruppen enthalten. Wir haben nun die Untersuchung auf Moleküle, bei denen die Gestalt noch zusätzlich besonderen Einfluß ausüben sollte, erweitert, um die kombinierte Anwendung der entsprechenden Ansätze zu prüfen. Dazu erschienen verschieden substituierte Diphenyle[2]) geeignet, bei denen die C-C-Bindung zwischen den beiden Benzolringen nach anderen Erfahrungen eine Drehung der Ringe gegeneinander um diese Bindung als Achse (unter Erhaltung der gestreckten Form des Moleküls) ermöglicht. (Fig. 4b orientiert über die Bezeichnung der Substituenten.) Bei den einfach substituierten Chlorderivaten besitzt die p-Verbindung ein Moment in der Längsrichtung a und demgemäß ist eine große Relaxationszeit τ_a zu erwarten. Dagegen bilden bei den o- und m-Derivaten die Momente einen Winkel gegen die Längsachse derart, daß die größere Komponente in Richtung b liegt. (Wir nehmen den normalen Valenzwinkel von 60° an, also $\mu_a = \frac{\mu}{2}$, $\mu_b = \frac{\mu}{2}\sqrt{3}$[3]). Die Langwellenrelaxationszeit

$$\tau = \frac{\mu_a^2}{\mu^2}\tau_a + \frac{\mu_b^2}{\mu^2}\tau_b = \frac{1}{4}\tau_a + \frac{3}{4}\tau_b$$

für die o- und m-Derivate dürfte also gegenüber der Relaxationszeit des p-Derivates erheblich verkleinert werden, weil das zum größten Teil maßgebende τ_b erstens wegen der Molekülform kleiner als τ_a ist und sich zweitens noch dadurch verkleinert, daß die Momentkomponente μ_b sich durch die Drehung nur eines Benzolringes einstellen kann. Bei den symmetrischen Dichlorderivaten (m,m′ und o,o′) ist das Moment senkrecht zu a in Richtung b, so daß nur die Relaxationszeit τ_b allein wirksam werden sollte.

Die Messungen bestätigen nun durchaus die theoretische Erwartung. Die aus den Verlusten in Abhängigkeit von der Konzentration gefundenen Relaxationszeiten sind:

p-Chlordiphenyl ($\mu = 1{,}53$)	$\tau = 9{,}00 \cdot 10^{-11}$
m-Chlordiphenyl ($\mu = 1{,}72$)	$\tau = 3{,}96 \cdot 10^{-11}$
o-Chlordiphenyl ($\mu = 1{,}34$)	$\tau = 4{,}25 \cdot 10^{-11}$
mm′-Dichlordiphenyl ($\mu = 1{,}68$)	$\tau = 3{,}94 \cdot 10^{-11}$
oo′-Dichlordiphenyl ($\mu = 1{,}75$)	$\tau = 4{,}68 \cdot 10^{-11}$

Bei der theoretischen Abschätzung berechnen wir die Abmessungen und das Volumen des Moleküls für den Fall, daß die beiden Benzolringe in einer Ebene liegen. Dann erhalten wir folgende Resultate:

p-Chlordiphenyl:

$$a = 6{,}05,\ b = 2{,}85,\ c = 1{,}5$$
$$V = 25{,}8,\ f_a = 2{,}60,\ V \cdot f_a = 67{,}1$$

o- und m-Chlordiphenyl:

$$a = 5{,}35,\ b = 3{,}2,\ c = 1{,}5$$
$$V = 25{,}7,\ f_a = 2{,}0,\ f_a \cdot V = 51{,}4,$$
$$f_b = 1{,}36,\ f_b \cdot V = 35{,}0$$

Berücksichtigung der freien Drehbarkeit für μ_b:

Molekülhälfte $a = 3{,}25,\ b = 2{,}75,\ c = 1{,}5$
$$V = 13{,}2,\ f_a = 1{,}32,\ V \cdot f_a = 17{,}4$$

Harmonische Mittelbildung mit $f_a \cdot V = 51{,}4$:

$$\frac{2}{\varrho} = \frac{1}{51{,}4} + \frac{1}{17{,}4};\quad \varrho = 26{,}0.$$

Langwellenrelaxationszeit proportional

$$\tfrac{1}{4} \cdot 51{,}4 + \tfrac{3}{4} \cdot 26{,}0 = 32{,}3.$$

Das berechnete Verhältnis der Relaxationszeiten des o- oder m-Derivats zu der des p-Derivats (32,3 : 67,1 = 0,48) stimmt nun sehr gut mit den gemessenen Verhältnissen 3,96 : 9,0 = 0,44 bzw. 4,25 : 9,0 = 0,47 überein. Die Relaxationszeit für das Dichlordiphenyl (mm′) sollte, da hier nur τ_b allein wirksam ist, etwas kleiner als die der Monoderivate sein bei Annahme gleicher Molekülvolumina. Diese letzte Voraussetzung ist natürlich nicht genau erfüllt. Wenn man die Abschätzung für die Monoderivate als richtig annimmt, so ist die Deutung wohl so, daß die für eine Verkleinerung der Relaxationszeit günstigere Lage des Moments bei den Diderivaten durch das etwas größere Volumen gerade kompensiert wird.

Während bei den Diphenylen unter sich gute Übereinstimmung zwischen Messung und theoretisch abgeschätzten Relativwerten besteht, liegen die Absolutwerte im Vergleich zu dem Absolutwert von o-Dichlorbenzol zu hoch. Die theoretischen Verhältnisse sind 67,1 : 22,8 = 2,94 bzw. 30,2 : 22,8 = 1,32, während gemessen ist 9,0 : 1,65 = 5,45 bzw. 3,96 : 1,65 = 2,40 und 4,25 : 1,65 = 2,64. Auch wenn man für das

1) E. Fischer und F. C. Frank, l. c.

2) Die Diphenylderivate hat Herr Dr. Rogowski im Chemischen Laboratorium des Instituts hergestellt, wofür ich ihm zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

3) In Wirklichkeit ist die Momentrichtung durch Induktionseffekt etwas geändert. Siehe A. Weißberger, R. Sängewald und G. C. Hampson, Trans. Farad. **30**, 884, 1934.

Volumen des Diphenylmoleküls das Rotationsellipsoid mit $c = b$ ansetzt, werden die theoretischen Werte nur um etwa 20 Proz. erhöht, da in diesem Falle die Faktoren f gegen früher kleiner werden. Der Abweichung muß also ein spezifischer Einfluß zugrunde liegen.

Der Unterschied in den gemessenen Werten für die beiden Dichlordiphenyle ist noch besonders bemerkenswert. Während man bei den Monoderivaten den kleinen Unterschied der Relaxationszeiten zwischen dem m- und o-Derivat nicht deuten kann, da man die genaue Richtung der Momente nicht kennt, liegt bei den Diderivaten das Moment wegen der Symmetrie genau in der zu a senkrechten Richtung und, da die mm'- und oo'-Dichlordiphenylmoleküle in Volumen und Form sicher sehr angenähert gleich sind, dürfte ein Unterschied in den Relaxationszeiten nur auf Eigenschaften der Rotation der beiden Benzolringe gegeneinander zurückzuführen sein. Bei oo'-Dichlordiphenyl bleibt nun für die beiden *Cl*-Atome, wenn sie bei ebener Lage der Ringe auf derselben Seite liegen, nur ein Abstand von etwa 1,1 Å übrig, so daß für die Rotation der Ringe gegeneinander eine gewisse sterische Hinderung vorhanden ist; dazu kommt die abstoßende Wirkung der beiden *C-Cl*-Momente. Die Vergrößerung der Relaxationszeit gegenüber dem (mm')-Derivat, bei dem kein besonderer Grund für eine Beschränkung der Rotationsfreiheit besteht, dürfte also auf den Einfluß dieser Rotationsbehinderung zurückzuführen sein. Allgemein ergibt sich die Möglichkeit, an Relaxationsmessungen solche Rotationsbehinderungspotentiale zu untersuchen. Gerade bei Diphenylderivaten mit noch größeren Substituenten ergeben sich besonders interessante Fälle (Racemate), deren Untersuchung in Aussicht genommen ist[1]).

3. Aliphatische Kettenmoleküle

Es wurden folgende Gruppen von Kettenmolekülen untersucht:

a) Normale Ketone von Aceton bis Di-n-butylketon (also C_3 bis C_9).
b) Normale Monohalogenide bis C_{16} (Propylchlorid, Oktylchlorid, Decylchlorid, Laurylchlorid, Cetylchlorid, Propylbromid, Heptylbromid, Cetylbromid).
c) Normale Alkohole bis C_{16} (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Hexyl-, n-Oktyl-, n-Cetyl-Alkohol).

Die verschiedenen Gruppen unterscheiden sich bezüglich der polaren Struktur folgendermaßen (s. Fig. 5). Bei den Ketonen hat das Moment, wenn man zunächst die weitgehendst gestreckte Form (ebene Zickzackkette) annimmt, die Richtung senkrecht zur Längsachse und ist mit dem in der Mitte liegenden Kettenglied ($C = O$ Gruppe) fest verbunden. Bei den Monohalogeniden liegt das Moment in der endständigen polaren CH_2Cl- bzw. CH_2Br-Gruppe ebenfalls fest,

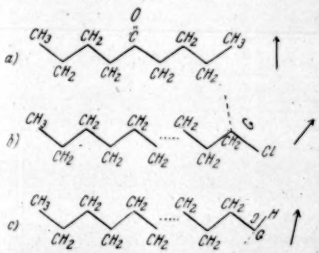

Fig. 5. Polare Struktur aliphatischer Moleküle (ebene Zickzackkette): a) normale Ketone (Di-n-butylketon), b) normale Monohalogenide, c) normale Alkohole.

dagegen ist im Unterschied zu den Ketonen, wenn man alle möglichen Einstellungen der CH_2Cl-Gruppe um die C-C-Bindung berücksichtigt, im Mittel eine beträchtliche Momentkomponente in der Längsrichtung des Moleküls vorhanden. Die normalen Alkohole besitzen in der endständigen polaren CH_2OH-Gruppe noch einen weiteren Rotationsfreiheitsgrad für die OH-Gruppe; die Richtung des Moments dürfte im Mittel im wesentlichen senkrecht zur Längsachse des Moleküls sein.

Es erschien nun interessant, den Einfluß dieser Unterschiede auf die Größe der Relaxationszeit und insbesondere ihren Anstieg mit der Länge der Kette zu verfolgen. Man sollte bei den Monohalogeniden wegen der Momentkomponente in Längsrichtung bei gestreckter Form größere Werte und eine größere Zunahme erwarten als bei den Ketonen, bei den Alkoholen dagegen im Vergleich zu den Ketonen wegen der Drehbarkeit der OH-Gruppe kleinere Werte und auch kleinere Zunahme, falls das Moment im Mittel ebenfalls senkrecht zur Längsrichtung ist.

In den Fig. 6, 7, 8 sind die Messungen der dielektrischen Verluste an den verdünnten Lösungen (Benzol) der verschiedenen Molekülgruppen wiedergegeben. Während bei den Ketonen und Monohalogeniden wie bei den vorhergehenden Messungen der Dipolverlust linear mit der Konzentration ansteigt, so daß aus der Neigung der Geraden sofort auf die Relaxationszeit geschlossen werden kann, erhält man bei den Alkoholen gekrümmte Kurven in dem Sinne, daß

[1]) In Gemeinschaft mit Herrn Dr. Rogowski, der die chemisch-präparativen Arbeiten übernimmt.

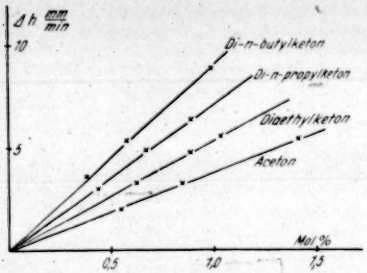

Fig. 6. Dielektrischer Verlust in Abhängigkeit von der Konzentration für die normalen Ketone.

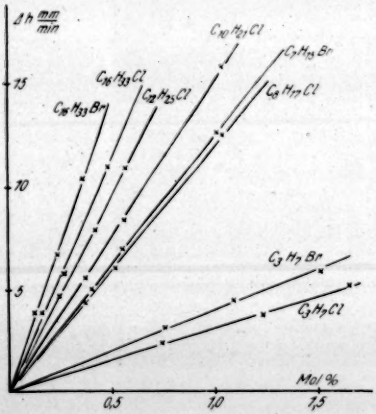

Fig. 7. Dielektrischer Verlust in Abhängigkeit von der Konzentration für die normalen Monohalogenide.

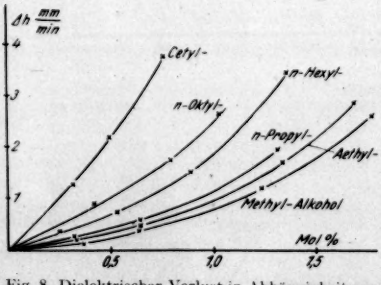

Fig. 8. Dielektrischer Verlust in Abhängigkeit von der Konzentration für die normalen Alkohole.

die Relaxationszeit mit der Konzentration zunimmt. Das entspricht wohl dem bei Dipolmomentmessungen schon bei diesen geringen Konzentrationen gefundenen Anwachsen der Molekularpolarisation und zeigt, daß die durch die Molekülgröße und -struktur bestimmte Relaxationszeit des frei drehbaren Moleküls schon von geringen Konzentrationen ab durch die Einwirkung der Assoziation bzw. intermolekularen Struktur der Flüssigkeit wesentlich geändert wird. Es mußten also die Relaxationszeiten für unendliche Verdünnung aus den im Nullpunkt an die Kurven gelegten Tangenten bestimmt werden; die Werte sind aus diesem Grunde und weil sie außerdem noch absolut genommen besonders klein sind, nicht so genau wie die übrigen.

Tabelle IV

Molekül	$\tau \cdot 10^{11}$ gemessen	$\tau_{theor.} \cdot 10^{11}$ (s. Text)
Ketone ($\mu = 2{,}74$)		
Aceton CH_3COCH_3	0,52	0,62
Diäthylketon $CH_3CH_2COCH_2CH_3$	0,74	0,88
Di-n-Propylketon $CH_3(CH_2)_2CO(CH_2)_2CH_3$	0,99	1,20
Di-n-butylketon $CH_3(CH_2)_3CO(CH_2)_3CH_3$	1,27	1,61
Monohalogenide ($\mu = 1{,}94 - 1{,}85$)		
n-Propylchlorid $CH_3CH_2CH_2Cl$	0,86	0,91
n-Oktylchlorid $CH_3(CH_2)_6CH_2Cl$	3,70	2,90
n-Decylchlorid $CH_3(CH_2)_8CH_2Cl$	4,66	4,25
Laurylchlorid $CH_3(CH_2)_{10}CH_2Cl$	5,89	5,48
Cetylchlorid $CH_3(CH_2)_{14}CH_2Cl$	6,95	10,5
n-Propylbromid $CH_3CH_2CH_2Br$.....	1,12	1,08
n-Heptylbromid $CH_3(CH_2)_5CH_2Br$.....	3,83	2,60
Cetylbromid $CH_3(CH_2)_{14}CH_2Br$.....	8,84	11,7
Alkohole ($\mu = 1{,}68$)		
Methylalkohol CH_3OH	$0{,}21 \pm 0{,}07$	0,30
Äthylalkohol CH_3CH_2OH ..	$0{,}25 \pm 0{,}07$	0,40
n-Propylalkohol $CH_3CH_2CH_2OH$	$0{,}29 \pm 0{,}07$	0,60
n-Hexylalkohol $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$.....	0,48	1,00
n-Oktylalkohol $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$.....	0,73	1,45
Cetylalkohol $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	1,64	2,71

Tabelle IV enthält für die Moleküle der drei Gruppen die gemessenen Absolutwerte der Relaxationszeiten. In Fig. 9 ist dann die Abhängigkeit von der Länge der Kette (Anzahl der

C-Atome) graphisch dargestellt. Es zeigt sich nun qualitativ genau das Verhalten, das wir auf Grund der vorausgeschickten Betrachtung erwartet haben: Größe der Relaxationszeiten und Anstieg mit der Kettenlänge liegen in der Reihenfolge Alkohole, Ketone, Monohalogenide.

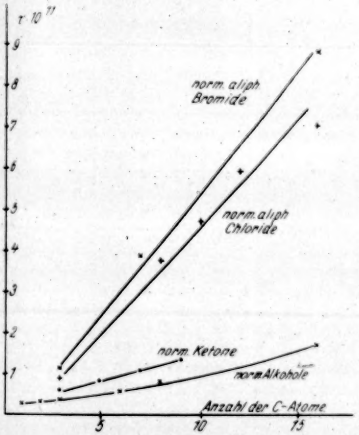

Fig. 9. Relaxationszeiten für die verschiedenen Gruppen von aliphatischen Molekülen in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome im Molekül (Kettenlänge).

Wir untersuchen nun, wieweit sich diese gemessenen Werte durch die theoretischen Ansätze beschreiben lassen. Da sich eine strenge theoretische Behandlung des Einflusses der Drehbarkeit in der Kette im Rahmen der bisherigen Theorie nicht durchführen läßt und diese wohl auch mathematisch äußerst schwierig wäre, haben wir nur die Größe und Form der Moleküle (unter der Voraussetzung der weitgehend gestreckten Gestalt) und die Lage des Moments bei der Abschätzung berücksichtigt und können erwarten, daß Abweichungen von den so berechneten Werten ihre Ursache haben werden in dem Einfluß der Drehbarkeit der einzelnen Kettenglieder gegeneinander und der Flexibilität des Moleküls oder bei den Alkoholen in der Drehbarkeit der charakteristischen *OH*-Gruppe. Bei der Berechnung der Molekülvolumina wurde von der Anordnung der *C*-Atome in einer ebenen Zickzackkette mit dem Valenzwinkel von 110° ausgegangen und so die Länge $2a$ und die Durchmesser in den dazu senkrechten Richtungen ($2b$, $2c$) erhalten ($V = a\,b\,c$). Für die Berechnung der die Form berücksichtigenden Faktoren f wurde das Molekül dann als Rotationsellipsoid aufgefaßt mit der Ellipsoidhalbachse $\sqrt{b \cdot c}$ senkrecht zur Rotations(halb)achse a. Bei den Ketonen und versuchsweise auch bei den Alkoholen wurde für das Moment die Richtung senkrecht zur Längsachse angenommen, für die Monohalogenide die unter 45° dazu geneigte Richtung (also $\mu_a = \mu_b = \frac{\mu}{2} \cdot \sqrt{2}$. Langwellenrelaxationszeit $\tau = \frac{\mu_a^2}{\mu^2}\tau_a + \frac{\mu_b^2}{\mu^2}\tau_b = \frac{1}{2}\tau_a + \frac{1}{2}\tau_b$).

Die in Tabelle V berechneten Relativwerte $f \cdot V$ der Relaxationszeiten (bei den Ketonen und Alkoholen $f_b \cdot V$) sind nun zum Vergleich mit den gemessenen absoluten Werten umgerechnet unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $f \cdot V = 22{,}8$ dem Absolutwert $\tau = 1{,}65 \cdot 10^{-11}$ von o-Dichlorbenzol entspricht, und in Tabelle IV unter $\tau_{theor.}$ eingetragen. Man sieht zunächst, daß für die ersten Glieder in den Gruppen, also Aceton, Propylchlorid, Propylbromid, Methylalkohol, gemessene und berechnete Werte recht gut übereinstimmen, was besonders bemerkenswert ist, da die Moleküle im Vergleich zu o-Dichlorbenzol z. T. erheblich kleiner sind. Der Anstieg mit der Länge der Kette wird bei den Ketonen durchaus richtig wiedergegeben (wenn man die berechneten Werte durchweg um etwa 20 Proz. verkleinert), ebenfalls größenordnungsmäßig bei den Monohalogeniden, wenn man bedenkt, daß die mittlere Momentrichtung zu 45° gegen a und b nur roh geschätzt wurde und die Größe des Anstiegs sehr empfindlich vom Winkel abhängt ($f_a = 7{,}0$ und $7{,}5$ bei den Cetylverbindungen). Allerdings ist bei den letzteren der vergrößerte Anstieg mit der Kettenlänge nur wieder linear[1]), während die Momentkomponente in der Längsrichtung einen etwa quadratisch mit dem Achsenverhältnis gehenden Anteil ergeben sollte. In dieser Tatsache dürfte sich die Drehbarkeit um die *C*—*C*-Bindungen ausdrücken in dem Sinne, daß bei Vergrößerung der Anzahl der *C*-Atome die Tendenz zur Erhaltung der gestreckten Gestalt verhältnismäßig schwächer wird, so daß insgesamt nur mehr ein vergrößerter linearer Anstieg resultiert. Der Einfluß der Drehbarkeit auf die Größe der Relaxationszeit sollte in diesem Fall, wie man leicht abschätzen kann, im wesentlichen durch die Änderung der Molekülform bedingt sein. Jedenfalls zeigen die Resultate, daß die untersuchten aliphatischen Moleküle in verdünnter Lösung noch weitgehend gestreckte Form

[1]) Ebenfalls angenähert Linearität mit der Anzahl der *C*-Atome findet man bei der spezifischen Viskosität verdünnter Lösungen von Kettenmolekülen und entsprechendes abweichendes Verhalten bei der Strömungsdoppelbrechung.

Tabelle V

Molekül	a	b	c	bc	$V = abc$	f	$\tau \sim f \cdot V$
Ketone							
Aceton	2,7	2,1	1,5	1,77	8,5	$f_b = 1{,}01$	$f_b \cdot V = 8{,}6$
Diäthylketon	3,7	2,1	1,5	1,77	11,6	$f_b = 1{,}05$	$f_b \cdot V = 12{,}2$
Di-n-propylketon	5,0	2,1	1,5	1,77	15,7	$f_b = 1{,}13$	$f_b \cdot V = 17{,}8$
Di-n-butylketon	6,1	2,1	1,5	1,77	19,2	$f_b = 1{,}16$	$f_b \cdot V = 22{,}3$
Monohalogenide[1]							
n-Propylchlorid	3,4	1,95	1,5	1,71	9,94	$f_a = 1{,}5$	$f_a \cdot V = 14{,}9$
						$f_b = 1{,}05$	$f_b \cdot V = 10{,}4$
						$f \cdot V = 12{,}6$
n-Oktylchlorid	6,4	1,95	1,5	1,71	18,7	$f_a = 3{,}1$	$f_a \cdot V = 58{,}0$
						$f_b = 1{,}18$	$f_b \cdot V = 22{,}1$
						$f \cdot V = 40{,}1$
n-Decylchlorid	7,6	1,95	1,5	1,71	22,2	$f_a = 4{,}1$	$f_a \cdot V = 91{,}0$
						$f_b = 1{,}21$	$f_b \cdot V = 26{,}3$
						$f \cdot V = 58{,}7$
n-Dodecylchlorid (Laurylchlorid)	8,8	1,95	1,5	1,71	25,7	$f_a = 4{,}7$	$f_a \cdot V = 120{,}0$
						$f_b = 1{,}23$	$f_b \cdot V = 31{,}4$
						$f \cdot V = 75{,}7$
n-Hexadecylchlorid (Cetylchlorid)	11,25	1,95	1,5	1,71	33,0	$f_a = 7{,}5$	$f_a \cdot V = 248$
						$f_b = 1{,}26$	$f_b \cdot V = 41{,}6$
						$f \cdot V = 144{,}8$
n-Propylbromid	3,5	2,1	1,64	1,85	12,1	$f_a = 1{,}42$	$f_a \cdot V = 17{,}2$
						$f_b = 1{,}04$	$f_b \cdot V = 12{,}6$
						$f \cdot V = 14{,}9$
n-Heptylbromid	5,8	2,1	1,64	1,85	20,0	$f_a = 2{,}45$	$f_a \cdot V = 49{,}0$
						$f_b = 1{,}14$	$f_b \cdot V = 22{,}8$
						$f \cdot V = 35{,}9$
n-Hexadecylbromid (Cetylbromid)	11,4	2,1	1,64	1,85	39,3	$f_a = 7{,}0$	$f_a \cdot V = 275$
						$f_b = 1{,}26$	$f_b \cdot V = 49{,}5$
							$f \cdot V = 162{,}3$
Alkohole							
Methylalkohol	1,9	1,5	1,5	1,5	4,1	$f_b = 1{,}0$	$f_b \cdot V = 4{,}1$
Aethylalkohol	2,5	1,8	1,5	1,64	6,75	$f_b = 1{,}01$	$f_b \cdot V = 6{,}8$
n-Propylalkohol	3,0	1,8	1,5	1,64	8,1	$f_b = 1{,}03$	$f_b \cdot V = 8{,}3$
n-Hexylalkohol	4,9	1,8	1,5	1,64	13,2	$f_b = 1{,}14$	$f_b \cdot V = 15{,}0$
n-Oktylalkohol	6,1	1,8	1,5	1,64	16,5	$f_b = 1{,}18$	$f_b \cdot V = 19{,}5$
n-Hexadecylalkohol (Cetylalkohol)	11,0	1,8	1,5	1,64	29,7	$f_b = 1{,}26$	$f_b \cdot V = 37{,}4$

1) $\tau = \frac{1}{2}\tau_a + \frac{1}{2}\tau_b$, daher $f \cdot V = \frac{1}{2} f_a V + \frac{1}{2} f_b \cdot V$.

besitzen und diese bei der molekularen Rotation wirksam wird. (Eine starke Knäuelung dürfte wohl erst bei noch längeren Ketten eintreten.) Der im Vergleich zu den Ketonen stark vergrößerte Anstieg bei den Monohalogeniden, der eben auf das Bestehen eines Dipolmoments in einer ausgesprochenen Längsrichtung des Moleküls zurückgeführt werden muß, wäre sonst nicht zu erklären. Die gemessene Relaxationszeit von Methylalkohol ist nur wenig kleiner als die für die Drehung des ganzen Moleküls CH_3OH berechnete, so daß bei der Einstellung nicht nur die Ausdehnung der *OH*-Gruppe allein, sondern dazu noch mindestens das Volumen des *C*-Atoms wirksam wird; dann ist jedoch der Anstieg zu Aethyl-, Propyl-, Hexyl-, Oktylalkohol viel langsamer als der für die Einstellung des ganzen als starr angenommenen Moleküls berechnete, so daß die *COH*-Gruppe für die Einstellung im elektrischen Feld als frei drehbar anzusehen ist. Insbesondere für die ersten Glieder der Gruppe ist der Anstieg sehr gering und entspricht etwa demjenigen, den man für ein gestrecktes Molekül mit einer frei drehbaren CH_2OH-Gruppe, deren Moment senkrecht zur Längsrichtung ist, berechnet (diese Rechnung ergibt $\tau = 0{,}30$; 0,40; 0,44; 0,52 für Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Hexylalkohol). Daß der gemessene Anstieg von Hexyl- über Oktyl- zu Cetylalkohol dann etwas stärker wird (siehe die leichte Krümmung der Kurve in Fig. 9), wird dadurch verursacht sein, daß entgegen der Annahme im Mittel auch noch eine kleine Momentkomponente in der Längsrichtung des Moleküls vorhanden ist, für die eine durch einen großen Faktor f bestimmte Relaxationszeit für die Drehung des ganzen Moleküls

entsprechend dem Fall der Monohalogenide wirksam wird.

Bei Messungen im Dispersionsgebiet der reinen Alkohole haben kürzlich Keutner und Potapenko[1]) gefunden, daß die aus den Relaxationszeiten unter Berücksichtigung der makroskopischen Viskosität nach der Beziehung $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$ sich ergebenden mittleren Radien a in der Reihe Methyl- bis Propylalkohol nur sehr wenig zunehmen und haben darauf ebenfalls auf freie Drehbarkeit der *OH*-Gruppe geschlossen. Es ist möglich, aber durchaus nicht sicher, daß bei den reinen Alkoholen trotz ihrer komplizierten intermolekularen Struktur sich wie in den verdünnten Lösungen so genau der Einfluß der Struktur des einzelnen Moleküls widerspiegelt. Wir haben gesehen, daß schon bei geringen Konzentrationen die Relaxationszeit durch die Assoziation geändert wird, und die Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation und der entsprechende, in großen Zügen bereits gemessene Verlauf der Relaxationszeit im ganzen Konzentrationsbereich bis zum reinen Alkohol zeigt, daß die Relaxationszeit durch die spezielle zwischenmolekulare Struktur (Hydroxylbindung) in sehr komplizierter Weise stark beeinflußt wird. Das interessante Ergebnis von Keutner und Potapenko deutet zweifellos auf einen Zusammenhang mit der Struktur (freien Drehbarkeit) der individuellen Moleküle hin, dagegen erscheinen die quantitativen Schlüsse auf den Radius der frei drehbaren Gruppe und auch die theoretisch nicht verständliche, auf das Einzelmolekül bezogene Deutung, daß die weiteren aliphatischen Gruppen auf die Größe der Relaxationszeit überhaupt keinen Einfluß mehr haben sollen (nicht nur geringer Anstieg, sondern Konstanz von τ), nach den angeführten Gründen nicht erlaubt.

Einen interessanten Zusammenhang ergibt ein Vergleich unserer Resultate mit den Messungen von Jackson[2]) an Lösungen polarer Kettenmoleküle in festem Paraffinwachs. Aus der Tatsache, daß für die Beschreibung der Relaxationszeit eines in festem Paraffinwachs gelösten Cetylpalmitatmoleküls nach der Formel $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$ eine Viskositätskonstante angesetzt werden muß, die etwa nur der eines zähen Öles entspricht, schließt Jackson, daß in der festen Lösung nur ein Teil des Moleküls in der Nähe der polaren Gruppe rotiert, und bei einem langkettigen Alkohol ist der Effekt noch ausgeprägter. Nun ist allerdings die Übertragung des Begriffes Viskosität auf eine feste Lösung problematisch, und wahrscheinlich wird auch die in die Formel $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$ eingehende Konstante η beim geschmolzenen Paraffinwachs bereits durch einen Faktor herabgesetzt sein (s. IV, 4), jedoch entspricht der von Jackson gefundene Unterschied zwischen dem Cetylpalmitat und dem Alkohol in fester Lösung durchaus dem von uns bei der flüssigen Lösung erhaltenen Unterschied zwischen Keton und Alkohol. Trifft die von Jackson gegebene Deutung auch für das Cetylpalmitat zu, das in der polaren Struktur einem Keton ähnlich ist, und beachtet man, daß bei unseren flüssigen Lösungen die Ketonmoleküle angenähert als noch weitgehend gestreckte Teilchen rotieren, so würde das bedeuten: Beim Übergang von der festen zur flüssigen Lösung geht die teilweise Rotation des Moleküls und die Rotation nur um die Längsachse in eine vollständige Rotation über. Wieweit die aliphatischen Dipolmoleküle als reine Flüssigkeit auf Grund des durch die Molekülstruktur bedingten Ordnungszustandes (Parallellagerung) in ihren Rotationsmöglichkeiten bereits beschränkt sind, wird in Kürze an Untersuchungen im Dispersionsgebiet gezeigt werden[1]). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang insbesondere das von A. Müller[2]) an langkettigen festen Ketonen beobachtete allmähliche „dielektrische Auftauen", d. h. das allmähliche Wirksamwerden der Dipolpolarisation in einem weiten Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes. Müller nimmt an, daß in diesem Gebiet die Moleküle anfangen, als Ganzes zunächst allein um ihre Längsachse zu rotieren; es ist aber auch denkbar, daß dieser Vorgang mit einer teilweisen Rotation des Moleküls durch Drehung der polaren Gruppe und ihrer Nachbarschaft einsetzt. Untersuchungen über den Verlauf der Relaxationszeit in diesem Übergangsgebiet und entsprechend beim Schmelzen der Paraffinwachslösungen würden sicher weiteren interessanten Aufschluß geben.

4. Absolute Größe der Relaxationszeiten. Reibungskonstante für die molekulare Rotation

Es soll nun untersucht werden, durch welche Reibungskonstante für die molekulare Rotation in Benzol die Absolutwerte der Relaxationszeiten allgemein beschrieben werden können. Die aus dem einfachen Kugelmodell abgeleitete

1) E. Keutner und G. Potapenko, Physik. Zeitschrift **40**, 100, 1939.

2) W. Jackson, Proc. Roy. Soc. (A) **150**, 197, 1935.

1) E. Fischer und G. Klages (als Vortrag vorgesehen gewesen auf der Deutschen Physikertagung, September 1939; erscheint demnächst in der Physikalischen Zeitschrift).

2) A. Müller, Proc. Roy. Soc. (A) **158**, 403, 1937.

Beziehung $\tau = \frac{4\pi\eta^* a^3}{kT}$ wird bei Berücksichtigung der Molekülstruktur zu $\tau = \frac{4\pi\eta^* f \cdot abc}{kT}$, wobei a, b, c die Ellipsoidhalbachsen sind und f der den Einfluß der Molekülstruktur beschreibende Faktor, den wir oben in den einzelnen Beispielen berechnet und für die theoretischen Relativwerte $(f \cdot abc)$ benutzt haben. Die gemessene Relaxationszeit von o-Dichlorbenzol $\tau = 1{,}65 \cdot 10^{-11}$ wird nun nach der obigen Formel und mit Benutzung des abgeschätzten Wertes $f \cdot abc = 22{,}8 \cdot 10^{-24}$ erhalten, wenn man $\eta^* = 2{,}32 \cdot 10^{-3}$ setzt. Da die makroskopisch gemessene Viskosität für Benzol (23,0°) $\eta = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ ist, ergibt sich die Beziehung $\eta^* = 0{,}36\ \eta$ zwischen molekularer und makroskopischer Viskositätskonstante. Die in den Tabellen III und IV mit $\tau_{\text{theor.}}$ bezeichneten Werte entsprechen, da sie auf den gemessenen Wert von o-Dichlorbenzol bezogen sind, der eingeführten molekularen Viskosität $\eta^* = 0{,}36\ \eta$. Mit Ausnahme der Diphenyle gibt diese Beziehung also eine im allgemeinen gute Beschreibung der gemessenen Werte τ (die Abweichung bei den Alkoholen hat, wie oben ausgeführt, seinen Grund in der Nichtberücksichtigung der freien Drehbarkeit im Faktor f). Man sollte erwarten, daß das Verhältnis $\frac{\eta^*}{\eta}$ sich allmählich dem Wert 1 annähert, wenn die gelösten Moleküle sehr groß werden. Eine solche Tendenz ist in dem vorliegenden Meßmaterial nicht sicher wahrnehmbar, obwohl die Molekülgrößen bereits recht verschieden sind, so daß der Anstieg von $\frac{\eta^*}{\eta}$ wohl sehr langsam sein dürfte. Vielleicht könnten Messungen an verschieden großen Molekülen in Lösungsmitteln von unterschiedlichem Molekülvolumen weiteres darüber aussagen. Bisher haben Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln ergeben, daß die Relaxationszeit der makroskopischen Viskosität proportional ist. Demgemäß sollte die Beziehung $\eta^* = 0{,}36\ \eta$ für alle üblichen unpolaren Lösungsmittel angenähert Gültigkeit besitzen.

Der gefundene Zahlenwert für η^* hängt natürlich sehr von den Annahmen über das Molekülvolumen ab. Unsere aus den Atomabständen (Bindungsradien) unter Hinzunahme einer Umhüllung (Wirkungssphäre) von 0,5 Å abgeschätzten Abmessungen ergeben mit der Annäherung durch die Ellipsoidgestalt etwa die Volumina, die auch aus den van der Waalsschen Konstanten für die reine Dipolflüssigkeit folgen. (Außerdem sind sie sehr angenähert der Molekularrefraktion proportional, $abc \cong \frac{1}{2} \cdot 10^{-24} \cdot R$.) Abgesehen von der Molekülform, für deren Abschätzung jedenfalls das oben angewandte Verfahren benutzt werden muß, ergeben sich also Möglichkeiten, durch Berücksichtigung der verschiedenen Beziehungen vielleicht noch bessere Annahmen über die Volumina zu machen und einzelne Abweichungen und Besonderheiten zu erklären. Es soll uns zunächst die allgemein durchgeführte und eine bereits gute Annäherung ergebende Beschreibung genügen.

Für den Vergleich der in verdünnter Lösung gemessenen Relaxationszeit mit derjenigen der reinen Dipolflüssigkeit werden wir die Verschiedenheit in der Viskosität durch einen entsprechenden Umrechnungsfaktor (Verhältnis der Viskositäten) berücksichtigen, also annehmen, daß die Beziehung $\eta^* = 0{,}36\ \eta$ auch für die reine Dipolflüssigkeit gilt. Diese Voraussetzung bedeutet, daß die Verkleinerung der Reibung für molekulare Teilchen eine allgemeine Eigenschaft der Flüssigkeiten sein soll, gleichgültig, ob sie polar oder unpolar sind[1]).

5. Vergleich mit den Relaxationszeiten der reinen Dipolflüssigkeit. Einfluß der Debyeschen Behinderungsenergie

Für einzelne der in verdünnter Lösung untersuchten Dipolmoleküle sind die Relaxationszeiten für die reine Flüssigkeit bereits gemessen worden. Es sind dies Aceton, Nitrobenzol und Monochlorbenzol. Für die theoretische Diskussion sei gleich genannt, in welchem Maße die in der gemessenen DK der reinen Flüssigkeit zum Ausdruck kommende Dipolpolarisation $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d}$ gegenüber der aus dem Dipolmoment des freien Moleküls berechneten $P' = \frac{4\pi N}{3}\frac{\mu^2}{3\,kT}$ in diesen Fällen verkleinert ist. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle VI aufgeführt:

Tabelle VI

	P'	P	$P : P' = R$	R' (für τ)
Aceton	158	47,5	1 : 3,3	1 : 3,9
Nitrobenzol	330	64,0	1 : 5,2	1 : 7,2
Monochlorbenzol	62	51,0	1 : 1,2	1 : 2,4

1) Die theoretischen Betrachtungen von E. N. da C. Andrade [Phil. Mag. (7) **17**, 497 und 698, 1934] über den Zusammenhang zwischen der „Viskositätsenergie" und der van der Waalsschen Konstanten a zeigen, daß die normalen polaren Flüssigkeiten (d. h. mit Ausnahme der Alkohole und Wasser) gegenüber den unpolaren kein besonderes Verhalten ergeben, so daß die Annahme eines allgemeinen Zusammenhanges zwischen molekularer und makroskopischer Viskosität in erster Näherung berechtigt erscheint.

Bei Aceton und Nitrobenzol haben wir im Sinne von Debye den Fall großer Behinderungsenergie E, in welchem die Beziehung $\frac{E}{kT} = \frac{2}{R} \gg 1$ besteht, also für Aceton $E = 6{,}6\,kT$, für Nitrobenzol $E = 10{,}4\,kT$. Nach der Theorie soll nun die Relaxationszeit der reinen Flüssigkeit (mit $E \gg kT$) durch denselben Reduktionsfaktor R verkleinert werden wie die Dipolpolarisation. Aus den Messungen von Keutner[1]) ergeben sich die Relaxationszeiten für reines Aceton ($\eta = 0{,}33 \cdot 10^{-2}$, 25°) zu $\tau = 0{,}068 \cdot 10^{-11}$ und für Nitrobenzol ($\eta = 1{,}96 \cdot 10^{-2}$, 25°) zu $\tau = 0{,}63 \cdot 10^{-11}$. Dahms[2]) findet für Nitrobenzol $\lambda_\infty = 2\pi c \frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2} \tau = 6{,}8$ cm, daraus folgt $\tau = 0{,}42 \cdot 10^{-11}$. Aus den Dispersionsmessungen von v. Ardenne, Groos und Otterbein[3]) resultieren für Nitrobenzol etwas schwankende Werte für τ etwa zwischen 0,4 und $0{,}7 \cdot 10^{-11}$. Die angeführten Werte für Aceton und Nitrobenzol sind, wie die Autoren z. T. selbst bemerken, noch nicht besonders genau[4]), doch dürften sie für eine erste Orientierung genügen. Bilden wir nun, um beim Vergleich mit den in verdünnten Lösungen gemessenen Relaxationszeiten die Verschiedenheit der Viskosität zu berücksichtigen, die Verhältnisse $\frac{\tau}{\eta}$[5]), so erhalten wir für Aceton $\frac{\tau}{\eta}$ (reine Flüssigkeit) : $\frac{\tau}{\eta}$ (verdünnte Lösung) $= \frac{0{,}068}{0{,}33} : \frac{0{,}52}{0{,}65} = 1 : 3{,}9$, für Nitrobenzol $\frac{0{,}5}{1{,}96} : \frac{1{,}20}{0{,}65} = 7{,}2$. Die für die Relaxationszeiten erhaltenen Reduktionsfaktoren R' (in Tabelle VI eingetragen) stimmen, wenn man die Ungenauigkeit der für die reine Flüssigkeit gemessenen Werte berücksichtigt, recht gut mit den Faktoren R überein und bestätigen also im allgemeinen die Theorie von Debye und Ramm.

Für den Fall des Monochlorbenzols, bei dem E in der Größenordnung von kT liegt (R nur wenig von 1 verschieden), läßt sich nach der Theorie R' nicht bestimmen. Es dürfte allerdings $1 : R'$ entsprechend dem Wert $1 : R = 1{,}2$ nicht viel größer als 1 sein. Aus den Messungen von Keutner folgt $\tau = 0{,}64 \cdot 10^{-11}$ ($\eta = 0{,}81 \cdot 10^{-2}$, 25°) und daraus $R' = \frac{0{,}64}{0{,}81} : \frac{1{,}26}{0{,}65} = 1 : 2{,}4$ durch Vergleich mit unserem in verdünnter Lösung gefundenen Wert. Da für $E \ll kT$ der Faktor $1/R'$ sich in der Theorie größer als $1/R$ ergibt $\left(R = 1 - \frac{1}{9}\left(\frac{E}{kT}\right)^2 + \ldots;\ R' = 1 - \frac{11}{54}\left(\frac{E}{kT}\right)^2 + \ldots\right)$, so mag es vielleicht z. T. begründet sein, daß für Monochlorbenzol, das in der Mitte zwischen den Grenzfällen liegt, der aus den Messungen folgende Wert von $1/R' = 2{,}4$ den Wert von $1/R = 1{,}2$ übertrifft. Jedenfalls liegt der mit einem noch ungenauen τ-Wert der reinen Flüssigkeit berechnete Reduktionsfaktor R' in der richtigen Größenordnung.

Während für die drei genannten Dipolflüssigkeiten, bei denen die Rotationsbehinderung durch die normale Dipol-Dipolwechselwirkung bedingt ist, die Verkleinerung der Relaxationszeit durch den allgemeinen theoretischen Ansatz von Debye richtig wiedergegeben wird, zeigen die Alkohole auf Grund der Wechselwirkung durch die *OH*-Gruppen (Hydroxylbindung, stöchiometrische Assoziation) ein besonderes Verhalten. Der Vergleich unserer in verdünnter Lösung gemessenen Relaxationszeiten mit den für die reinen Alkohole bestimmten bei Berücksichtigung der Verschiedenheit in der Viskosität ergibt Faktoren $R' > 1$ (z. B. n-Propylalkohol $\frac{7{,}17 \cdot 10^{-11}}{2{,}27 \cdot 10^{-2}} : \frac{0{,}29 \cdot 10^{-11}}{0{,}65 \cdot 10^{-2}} = 7 : 1$), während nach der Theorie R' stets kleiner als 1 sein sollte. Hackel[1]) hat für den Zusammenhang der gemessenen Relaxationszeit τ' mit der nach der Formel $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$ bestimmten auf Grund der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit die Beziehung $\tau' = 1{,}43\,\tau - 3{,}76 \cdot 10^{-11}$ aufgestellt; dabei ist bei der Berechnung von τ die makroskopische Viskosität und der aus der van der Waalsschen Konstanten folgende Molekelhalbmesser a benutzt worden. Soll der Vergleich auf die Relaxationszeit der verdünnten Lösung bezogen werden, so wird τ nach unseren Messungen, wenn man es mit Berücksichtigung des Unterschiedes in der Viskosität umrechnet, erheblich kleiner, als von Hackel angenommen wurde, z. B. wäre bei 20° $\tau = 0{,}29\ \frac{\eta_{\text{Alk.}}}{\eta_{\text{Benzol}}} \cdot 10^{-11}$, also $0{,}29 \cdot \frac{2{,}27}{0{,}65} \cdot 10^{-11} = 1{,}01 \cdot 10^{-11}$ anzusetzen anstatt $7{,}17 \cdot 10^{-11}$, und die der Hackelschen entsprechende Beziehung würde lauten $\tau' = 10{,}21\,\tau - 3{,}76 \cdot 10^{-11}$. Gerade der zunächst

1) E. Keutner, Ann. d. Phys. (5) **27**, 29, 1936.
2) W. Dahms, Ann. d. Phys. (5) **26**, 177, 1936.
3) M. v. Ardenne, O. Groos und G. Otterbein, Physik. Zeitschr. **37**, 533, 1936.
4) Beim Nitrobenzol spielen noch besondere Anomalien, wahrscheinlich durch Verunreinigung und Unbeständigkeit, eine Rolle.
5) Genau richtig wäre $\frac{\tau \cdot T}{\eta}$, doch spielen die geringen Unterschiede der Beobachtungstemperatur (20—25°) keine Rolle.

1) W. Hackel, Physik. Zeitschr. **38**, 195, 1937; siehe auch Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **39**, 806, 1938.

auf Grund einer allgemeinen Strukturtheorie unverständliche noch größere Faktor 10,21 macht die Beziehung sinnvoller. Während in dem Diagramm τ' gegen τ (s. Fig. 10) die Hackelsche

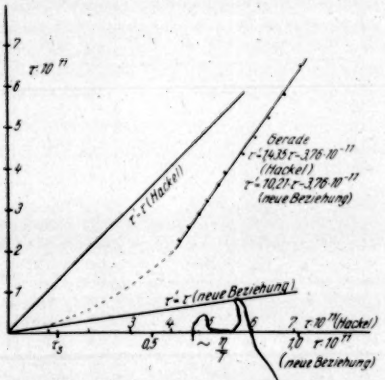

Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ' von reinem n-Propylalkohol, bezogen 1. auf eine mit der Viskosität variierende berechnete Relaxationszeit τ (Hackel) und 2. bezogen auf die aus der Messung in der verdünnten Lösung erhaltene Relaxationszeit mit Berücksichtigung des Verlaufs der Viskosität.

Gerade für τ' unterhalb der Geraden $\tau' = \tau$ liegt und bei abnehmendem τ, d. h. Temperaturerhöhung und allmählicher Auflockerung der Struktur, die τ'-Werte sich immer mehr von den τ-Werten entfernen, liegt bei der neuen Darstellung die Gerade der τ'-Werte oberhalb der Geraden $\tau' = \tau$ und zeigt die Tendenz, bei höheren Temperaturen (kleinerem τ), also bei allmählichem Verschwinden der Struktur, in diese einzumünden. (Der damit nahegelegte weitere Verlauf ist durch eine gestrichelte Linie bezeichnet; durch die Meßpunkte ist vielleicht schon eine leichte Krümmung angedeutet.) Der für den Siedepunkt (96°) aus der Viskosität ($\eta = 0{,}48 \cdot 10^{-2}$; 95,6°) berechnete Wert von τ $\left(\tau_s = 0{,}29 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0{,}48}{0{,}65} \cdot \frac{295}{368} = 0{,}17 \cdot 10^{-11}\right)$ ist auf der Abszissenachse eingetragen. An dieser Stelle sollte die τ'-Kurve sich weitgehend der Geraden $\tau' = \tau$ genähert haben. Es wäre also interessant, die Temperaturabhängigkeit weiter bis an den Siedepunkt zu verfolgen. Jedenfalls ist durch die neue Beziehung zunächst die theoretische Unverständlichkeit der Hackelschen Beziehung prinzipiell behoben, und es wird die Aufgabe einer speziellen Strukturtheorie für die Alkohole sein, die Tatsache zu erklären, daß entgegen der allgemeinen Theorie der Rotationsbehinderung die Faktoren R' größer als 1 sind. Eine solche Theorie müßte den für die Alkohole charakteristischen Verlauf der Molekularpolarisation mit der Konzentration implizite enthalten. Es ist wohl nicht verwunderlich, daß die auf allgemeinen Annahmen beruhende Theorie der Rotationsbehinderung die spezielle durch die *OH*-Gruppe bedingte Wechselwirkung (stöchiometrische Assoziation) nicht mit erfaßt, und man sollte sich in Diskussionen dieser Sonderstellung der Alkohole bewußt sein.

Die nächstliegende Aufgabe ist, an Dipolflüssigkeit mit allgemeiner Dipol-Dipolwechselwirkung (sog. van Arkelscher Assoziation) den Vergleich mit den Relaxationszeiten des entkoppelten, verdünnt gelösten Moleküls durchzuführen. Das vorliegende Meßmaterial bildet dazu eine Ausgangsgrundlage, die bereits an den Beispielen Aceton, Nitrobenzol, Monochlorbenzol die Anwendbarkeit der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung befriedigend bestätigte. Eine Erweiterung des Meßmaterials und genauere Werte für die reinen Flüssigkeiten sind erwünscht; für einige der in verdünnter Lösung untersuchten Dipolmoleküle sollte das Dispersionsgebiet in einem leicht zugänglichen Frequenzbereich liegen; entsprechende Messungen sind in Angriff genommen und dürften im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen eine noch weitergehende Prüfung des Einflusses der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten ermöglichen.

V. Zusammenfassung

Aus einer systematischen Betrachtung über die molekulare Deutung der dielektrischen Relaxationserscheinungen ergibt sich die Notwendigkeit, den Einfluß der Molekülstruktur allein auf die Relaxationszeit durch Messungen in verdünnten Lösungen zu untersuchen, um dann durch Vergleich mit den Werten in der reinen Flüssigkeit Aufschluß über die Einwirkung der quasikristallinen Struktur zu erlangen. Die entsprechenden theoretischen Ansätze und insbesondere ihre Anwendbarkeit im Falle des Auftretens mehrerer Relaxationszeiten (Einführung einer „Langwellenrelaxationszeit") werden diskutiert. Dielektrische Verlustmessungen an Dipolmolekülen in verdünnter Lösung zeigten folgende Ergebnisse:

1. Bei Molekülen mit festem Moment wird der Einfluß von Molekülgröße und -form in guter Näherung durch die Theorie von Perrin bzw. der danach aufgestellten Auswertungstabelle

von Budó, Fischer und Miyamoto beschrieben, wobei die molekulare Reibung für Ellipsoidteilchen zugrunde gelegt wird.

2. Bei Molekülen, die außer einer von der Kugel abweichenden Form noch eine Achse freier Drehbarkeit besitzen (Chlordiphenyle), läßt sich die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Richtung des Moments gegen die Drehachse ebenfalls quantitativ durch die theoretischen Ansätze beschreiben. Das Beispiel des *oo'*-Dichlordiphenyl deutet darauf hin, daß durch Relaxationsuntersuchungen sich auch der Einfluß von Rotationsbehinderungspotentialen verfolgen läßt.

3. Bei aliphatischen Kettenmolekülen (Ketone, Monohalogenide, Alkohole bis C_{16}) ergibt sich auf Grund der verschiedenen Momentrichtung und der freien Drehbarkeit der *OH*-Gruppe die Größe der Relaxationszeiten und die Größe des Anstiegs mit der Länge der Kette (Anzahl der *C*-Atome) in der Reihenfolge Alkohole, Ketone, Monohalogenide. Die theoretische Auswertung zeigt, daß die untersuchten Moleküle als noch weitgehend gestreckte Teilchen in der Flüssigkeit rotieren; als innerer Rotationsfreiheitsgrad für die elektrische Einstellung tritt wesentlich derjenige der CH_2OH-Gruppe in Erscheinung.

4. Die absoluten Größen der Relaxationszeiten in den verdünnten Lösungen (Benzol), für deren Bestimmung eine besondere Prüfung der Meßmethodik durchgeführt wurde, lassen sich allgemein beschreiben durch Einführung einer molekularen Viskosität, die gegenüber der makroskopisch gemessenen (im wesentlichen durch einen konstanten Faktor) verkleinert ist.

5. Der Vergleich mit den Relaxationszeiten der reinen Dipolflüssigkeit bei Berücksichtigung des Viskositätsunterschiedes zeigt bei Aceton, Nitrobenzol und Monochlorbenzol (normale Dipolwechselwirkung) Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie der quasikristallinen Struktur. (Verkleinerungen entsprechend denen der Molekularpolarisation.) Dagegen wird das Verhalten der Alkohole (Wechselwirkung durch die *OH*-Gruppen) durch die allgemeine Theorie nicht erfaßt. Jedoch ergibt sich für eine theoretisch nicht deutbare Beziehung von Hackel zwischen gemessener und berechneter Relaxationszeit auf Grund der Messungen in verdünnten Lösungen eine Umformung, die die prinzipielle Verständnisschwierigkeit beseitigt und die Erklärung durch eine spezielle Strukturtheorie für die Alkohole ermöglichen sollte.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Debye möchte ich für die freundliche Förderung dieser Untersuchungen durch sein großes Interesse und durch anregende Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich dafür, daß sie mir durch ihre Unterstützung die Bearbeitung der hier behandelten Fragestellung ermöglichte.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(Eingegangen 1. September 1939)

Das Äquivalenzprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie

Von Karl Sapper

Das Äquivalenzprinzip (Ä.Pr.), das als Fundament der allgemeinen Relativitätstheorie gilt, ist von Einstein in einer Abhandlung „Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Ausbreitung des Lichtes" entwickelt worden[1]). Vergegenwärtigen wir uns zunächst Sinn und Ableitung dieses Prinzips im Anschluß an die genannte Abhandlung.

Ein System K' bewege sich beschleunigt relativ zu einem Bezugsystem K_0 in der positiven Richtung seiner *Z*-Achse (Beschleunigung g) in einem gravitationsfreien Raume. Ein zweites System K ruhe in einem homogenen Schwerefeld, dessen Beschleunigung ebenfalls $= g$, aber entgegengesetzt gerichtet der Beschleunigung von K' sein soll. Das Ä.Pr. sagt nun aus, daß die Systeme K' und K „physikalisch völlig gleichwertig" sind, und zwar nicht nur in bezug auf mechanische, sondern auf alle denkbaren physikalischen Vorgänge, also z. B. auch in bezug auf elektromagnetische (optische) Vorgänge. Im folgenden soll der Fall der beschleunigten Bewegung des Systems im gravitationsfreien Raum als der Fall B, der Fall des im Gravitationsfeld ruhenden Systems als Fall G bezeichnet werden.

Die Bedeutung des Ä.Pr. wird nun von Einstein speziell für die Lichtausbreitung an einer Strahlung erläutert, die von S' nach S geht (Fig. 1); die Entfernung $S'S$ sei $= h$. S' und S sind mit K' (bzw. K) fest verbunden. Untersuchen wir zunächst den Fall B. Wenn die Strahlung für den Weg $S'S$ eine Zeit h/c braucht, so hat S infolge der Bewegung des Systems bei der Ankunft der Strahlung (in 1. Annäherung) die Geschwindigkeit $v = gh/c$. Wenn die Strahlung bei ihrem Abgang von S' in bezug auf eine in S' befindliche Uhr die Frequenz ν_2 besaß, so wird

1) Ann. d. Phys. **35**, 898ff., 1911.

man also bei ihrer Ankunft in S eine größere Frequenz r_1 feststellen, für welche nach dem Dopplerschen Prinzip die Gleichung gilt:

$$r_1 = r_2\left(1 + \frac{v}{c}\right) = r_2\left(1 + \frac{gh}{c^2}\right). \qquad (1)$$

Im Fall G muß nun nach dem Ä.Pr. beim Übergang derselben Strahlung von S' nach S dieselbe Änderung von r_2 in r_1 gelten. Für gh kann im Fall G das Gravitationspotential Φ im Punkte S'

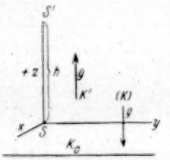

Fig. 1. Fall B: K' bewegt sich in der Richtung der positiven Z-Achse mit der Beschleunigung g (relativ zu K_0). — Fall G: K ruht in einem Gravitationsfeld (Schwerebeschleunigung g), dessen Kraftlinien in der Richtung der negativen Z-Achse verlaufen.

treten, wobei der Punkt S als Nullpunkt gilt; daraus folgt die Gleichung:

$$r_1 = r_2\left(1 + \frac{gh}{c^2}\right) = r_2\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right). \qquad (2)$$

Wenn nun das Ä.Pr. auch auf inhomogene Gravitationsfelder ausgedehnt wird, so muß angenommen werden, daß z. B. beim Übergang einer Strahlung von der Sonnenoberfläche zur Erde, entsprechend der zuletzt aufgestellten Gleichung, eine Verschiebung der Spektrallinien des Sonnenlichtes gegenüber den entsprechenden Spektrallinien irdischer Lichtquellen nach dem Rot hin eintritt (S. 905).

Wie kann nun aber bei beständiger Lichtübertragung von S' nach S in S eine andere Anzahl von Perioden pro Sekunde ankommen, als in S' abgegangen ist? Auf diese von ihm selbst aufgeworfene Frage antwortet Einstein: Es ist nicht gesagt, daß die Zeit an verschiedenen Orten eines Gravitationsfeldes notwendig gleich sein müßte. Vielmehr muß die Zeit in S' und die Zeit in S mit verschieden gehenden Uhren gemessen werden, und zwar muß die Gangart der Uhren so beschaffen sein, daß die Frequenzen in S' und in S wieder gleich werden.

Aus der Gleichung $r_1 = r_2\left(1 + \frac{gh}{c^2}\right)$ bzw. $r_1 = r_2\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$ folgt, daß die Frequenz r_1 in S $1 + \frac{gh}{c^2}$ bzw. $1 + \frac{\Phi}{c^2}$ mal größer ist als die Frequenz r_2 in S'; damit nun die beiden Frequenzen gleich gefunden werden, muß die Zeit in S' mit einer Uhr gemessen werden, die $\left(1 + \frac{gh}{c^2}\right)$ bzw. $\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$ mal langsamer geht als die Uhr in S; dann werden die Frequenzen wieder gleich gefunden, denn mit einer solchen langsamer gehenden Uhr gemessen ist offenbar die Frequenz in S' gleich $r_2\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$, also gleich der Frequenz r_1 in S.

Daraus ergibt sich nun ein wichtiger Schluß bezüglich der Lichtgeschwindigkeit (LG.). Wenn gleich beschaffene Uhren an verschiedenen Stellen eines Gravitationsfeldes eine verschiedene Gangart aufweisen, so kann die LG. an diesen verschiedenen Orten nicht gleich gefunden werden. „Nennen wir c_0 die LG. am Koordinatenursprung, so wird daher die LG. c in einem Orte vom Gravitationspotential Φ durch die Beziehung

$$c = c_0\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right) \qquad (3)$$

gegeben sein." Allgemein ausgedrückt: die LG. ist im Schwerefeld „eine Funktion des Ortes" (S. 906).

Läßt sich nun das Ä.Pr. in den Fällen B und G für alle in K und K' möglichen Vorgänge wirklich durchführen? Die Erörterung dieser Frage soll an dem bekannten „Kastenbeispiel" Einsteins vorgenommen werden. Im Falle B bewegt sich der Kasten (etwa relativ zu einem Bezugsystem K_0) in der Richtung der positiven Z-Achse des Systems K' (Beschleunigung g); im Falle G ruht er in einem Gravitationsfelde, das ebenfalls die Beschleunigung g, aber in entgegengesetzter Richtung bewirkt (Fig. 2). An

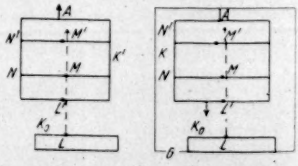

Fig. 2. Fall B: K' bewegt sich beschleunigt von K_0 weg vermöge einer in A wirkenden Kraft. Fall G: K ruht im Gravitationsfeld G (der Kasten ist im Feld aufgehängt).

zwei verschiedenen Orten des Kastens sollen sich zwei mit dem Kasten fest verbundene Beob-

achter M und M' mit gleich beschaffenen Uhren und Maßstäben befinden. Ist das Ä.Pr. richtig, so dürfen die Fälle B und G für die Beobachter nicht unterscheidbar sein.

Solange es sich um mechanische Vorgänge im Kasten handelt, dürfte die Durchführung des Ä.Pr. kaum auf Schwierigkeiten stoßen. Anders liegt die Sache, wenn in den äquivalenten Systemen optische Vorgänge auftreten und beobachtet werden; in diesem Falle ergeben sich für das Ä.Pr. Schwierigkeiten, auf welche die vorliegende Abhandlung hinweisen möchte.

Untersuchen wir zunächst den Fall B. Die Beobachter lassen Signale in der Richtung MN bzw. $M'N'$ gehen und stellen, etwa mit Hilfe des Ficeauschen Zahnradversuches, die LG. fest. Ein Gravitationsfeld ist nicht vorhanden; es ist kein Grund einzusehen, weshalb die Beobachter in M und in M' verschiedene Werte für die LG. erhalten sollten. Auch Einstein sagt diesbezüglich: „Mißt man nämlich in dem beschleunigten, gravitationsfreien System K' an verschiedenen Orten die LG. unter Benutzung gleich beschaffener Uhren, so erhält man überall dieselbe Größe" (S. 906). Dieser Sachverhalt ändert sich im Prinzip auch dann nicht, wenn etwa durch die beschleunigte Bewegung Uhren und Maßstäbe der Beobachter geändert werden sollten. Nehmen wir an, daß am Beginn der Bewegung von K' die Beobachter M und M' den Wert c_0 für die LG. übereinstimmend feststellen, so kann sich dieser Wert infolge der beschleunigten Bewegung von K', an welcher die Beobachter teilnehmen, vielleicht ändern. Da aber die Bewegung für beide Beobachter naturgemäß völlig gleich ist, müssen auch ihre Messungsergebnisse in völlig gleicher Weise sich ändern; mit anderen Worten: es ist denkbar, daß die Beobachter bei der Messung der LG. während der Bewegung von K' Werte finden, die von c_0 abweichen; aber die in gleichen zeitlichen Abständen nach Beginn der Systembewegung unternommenen Versuche der beiden Beobachter müssen stets zu denselben Messungsergebnissen führen. Sind c_1, c_2, c_3 usw. die Werte der LG., welche M bei Messungen in Abständen von 1, 2, 3 usw. Sekunden nach Beginn der Bewegung findet, so muß der Beobachter M' bei seinen Messungen in denselben zeitlichen Abständen dieselben Werte finden.

Ganz anders liegt die Sache im Falle G. Die Linien MN und $M'N'$ stellen in diesem Falle Niveaulinien des Gravitationsfeldes dar; das Gravitationspotential in M sei Φ_1, das Gravitationspotential in M' sei Φ_2. Nach Gleichung (3) ergibt sich dann die Größe der LG. für M durch die Beziehung $c_1 = c_0\left(1 + \frac{\Phi_1}{c^2}\right)$, für M' dagegen durch die Beziehung: $c_2 = c_0\left(1 + \frac{\Phi_2}{c^2}\right)$. Die Messungsergebnisse bezüglich der LG. sind also im Falle B für die beiden Beobachter gleich, im Falle G dagegen verschieden — im Widerspruch zu dem, was das Ä.Pr. verlangen würde.

Handelt es sich nun im Falle G vielleicht nur um eine Verschiedenheit der Messungsergebnisse, während der Naturvorgang der Lichtausbreitung selbst tatsächlich an allen Orten des Gravitationsfeldes dieselbe Geschwindigkeit aufweist? Wenn wir uns an die Überlegungen erinnern, die Einstein zur Annahme verschiedener Werte der LG. an verschiedenen Orten des Gravitationsfeldes geführt haben, besonders an die Äußerung: wir müssen an verschiedenen Stellen des Gravitationsfeldes verschieden gehende Uhren verwenden — so liegt eine solche Auffassung der Verschiedenheit der LG. an verschiedenen Orten eines Feldes gewiß nahe. Das Ä.Pr. wäre dann, wenn auch nicht in bezug auf die Messungsergebnisse in den Fällen B und G, so doch wenigstens in bezug auf die LG. als einem objektiven Naturvorgang „gerettet".

Allein diese Deutung der verschiedenen Werte der LG. entspricht sicher nicht der Auffassung Einsteins. Die LG. im Schwerefeld soll eine „Funktion des Ortes" sein. Daraus wird die Folgerung gezogen, „daß quer zu einem Schwerefeld sich fortpflanzende Lichtstrahlen eine Krümmung erfahren müssen" (S. 907). Diese Krümmung ist bedingt durch die Verschiedenheit der LG. an verschiedenen Orten des Gravitationsfeldes; es liegt in der Natur der Sache, daß es sich hier nur um eine objektive Verschiedenheit der LG. selbst, nicht um die bloße Verschiedenheit von Messungsergebnissen handeln kann. Da nun im Falle B, d. h. im gravitationsfreien Felde keine Ursache für das Auftreten einer solchen Verschiedenheit der LG. an verschiedenen Orten vorliegt, so ist das Ä.Pr. hier nicht erfüllt.

Zu demselben Ergebnis führt uns die Betrachtung eines anderen Gedankenexperiments. Wir denken uns im Bezugsystem K_0, das im Falle G ebenso wie der Kasten im Gravitationsfelde ruhen soll, eine Lichtquelle L (Fig. 2). Von L gehen Signale ab, die etwa durch einen Spalt in unseren Kasten und zu den Beobachtern gelangen. Im Falle B bewegen sich die Beobachter mit dem Kasten beschleunigt von K_0 weg; sie werden also einen Doppler-Effekt feststellen. Das Ä.Pr. fordert nun, daß derselbe Effekt auch im Falle G von den Beobachtern festgestellt wird.

Die Experimente, welche zur Bestätigung dieser Folgerung aus dem Ä.Pr. angestellt worden sind, haben bekanntlich kein eindeutiges

Ergebnis gehabt. Wir wollen nun aber einmal annehmen, daß der Doppler-Effekt, der im Falle B von M in einem Zeitpunkte t_1 festgestellt wird, auch im Falle G einwandfrei festgestellt sein soll. Ist r_0 die Frequenz der von K_0 abgehenden Strahlung im Moment t_0 ihres Abganges von K_0 und v die Geschwindigkeit von M relativ zu K_0 in dem Moment t_1, in dem die Strahlung in M eintrifft, so ist der Doppler-Effekt im Moment t_1 für M bestimmt durch die Gleichung $r_1 = r_0\left(1 + \frac{v}{c}\right)$. Der äquivalente Effekt im Falle G wäre für M durch die Gleichung $r_1 = r_0\left(1 + \frac{\Phi_1}{c^2}\right)$ bestimmt, in der Φ_1 den (negativ zu nehmenden) Wert des Gravitationspotentials am Orte M bedeutet. Wenn die Strahlung in einem späteren Moment t_2 nach M' kommt, so hat K' und M' eine größere Geschwindigkeit, etwa v', erlangt. Der Doppler-Effekt wird dann für M' einen entsprechend größeren Wert haben; ist r_2 die Frequenz der Strahlung bei ihrer Ankunft in M', so gilt für die Bestimmung des Doppler-Effektes die Gleichung: $r_2 = r_0\left(1 - \frac{v'}{c}\right)$. Der äquivalente Effekt im Falle G wäre dann für M' durch die Gleichung $r_2 = r_0\left(1 + \frac{\Phi_2}{c^2}\right)$ bestimmt; Φ_2 bedeutet das (höhere) Gravitationspotential im Punkte M'. Hier scheint also das Ä.Pr. ohne weiteres durchführbar zu sein. Es muß nun aber beachtet werden, daß im Falle G die Beobachter relativ zur Lichtquelle dauernd in Ruhe bleiben und natürlich auch das Potential in M und M' unverändert bleibt. Wenn sie also wirklich einen Doppler-Effekt — entsprechend den obigen Gleichungen — beobachten, so wird dieser Effekt zeitlich unverändert bleiben. Anders liegt die Sache im Falle B. Hier bewegen sich ja die Beobachter beschleunigt von der Lichtquelle weg, ihre Geschwindigkeit relativ zur Lichtquelle und zu den von der Lichtquelle zu ihnen gelangenden Lichtstrahlen ändert sich stetig, also muß sich auch der von ihnen beobachtete Doppler-Effekt stetig ändern, da er ja von der veränderlichen Größe v abhängt. Wenn wir also auch annehmen wollen, daß die Beobachter in einem bestimmten Moment t_1 (bzw. t_2) im Falle G genau denselben Effekt beobachten wie im Falle B, so wird sich doch dieser Effekt für beide Beobachter im Falle B in den folgenden Momenten ändern, während er im Falle G unverändert bleiben muß.

Wir haben bisher die Lichtquelle, von der die Signale nach M und M' gehen, außerhalb unseres Kastens angenommen. Vielleicht wendet man hier ein, daß die Äquivalenz nur für Vorgänge behauptet wird, die sich ganz innerhalb des Kastens abspielen. Wir wollen uns nun die Lichtquelle ins Innere des Kastens, etwa an eine Stelle L', verlegt denken. Die Lichtquelle nimmt dann an der beschleunigten Bewegung des Kastens (im Falle B) teil; die Beobachter werden sich dann natürlich nicht mehr von der Lichtquelle entfernen.

Wohl aber wird sich die Geschwindigkeit der Beobachter im Falle B relativ zu den von L' aus zu ihnen gelangenden Lichtsignalen in derselben Weise stetig ändern wie gegenüber den Lichtsignalen, die von L aus zu ihnen gelangten. Wenn nämlich die Geschwindigkeit der von L ausgehenden Signale relativ zu $K_0 = c$ war, so ist die Geschwindigkeit der von L' ausgehenden Signale im Moment des Beginnes der Bewegung von K' relativ zu K_0 auch $= c$. Nun nimmt freilich L' an der beschleunigten Bewegung von K' teil; aber nach dem Prinzip von de Sitter bewirkt die Beschleunigung der Lichtquelle nicht auch eine Beschleunigung der von der Lichtquelle ausgehenden Lichtstrahlen. Diese werden also während der Bewegung von K' dauernd mit der unveränderten Geschwindigkeit c zu den Beobachtern M und M' gelangen, während die Beobachter mit stets größer werdender Geschwindigkeit den Signalen „davonlaufen".

Es wird also bezüglich der zu erwartenden Doppler-Effekte keinen Unterschied machen, ob die Lichtsignale von L oder von L' ausgehen. Die Erwägungen, die wir für den Fall angestellt haben, daß die Signale von L ausgehen, werden also ihre Gültigkeit behalten für den Fall, daß die Signale von L' ausgehen: die Beobachter werden stets im Falle B einen mit der Zeit sich ändernden, im Falle G dagegen einen von der Zeit unabhängigen Doppler-Effekt feststellen. Auch bei diesem zweiten Gedankenexperiment begegnet also die Durchführung des Ä.Pr. großen Schwierigkeiten.

Graz, Universität.

(Eingegangen 26 März 1939)

Bemerkungen zu vorstehender Arbeit

Von C. F. v. Weizsäcker

Die Schwierigkeiten, welche Herr Prof. Sapper in den beiden angegebenen Gedankenexperimenten findet, fallen bei konsequenter Diskussion fort:

Erstes Experiment (Ortsabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit): Der im Fall B gemessene Wert der LG. hängt davon ab, ob man beim Fizeau-Versuch die Zeit mit einer Uhr mißt, die in K_0 ruht oder die mit K' bewegt wird. Im ersten Fall folgt in der Tat aus der speziellen Relativitätstheorie, daß die LG. überall denselben Wert hat. Diesem Experiment ist aber nach dem Ä.Pr. im Falle G die Messung mit einer Uhr, die im Gravitationsfeld frei fällt, äquivalent; auf diese Uhr wirkt aber in der Tat kein Gravitationsfeld und ihr Gang ist daher, wie verlangt, ortsunabhängig. Die von Sapper betrachtete Messung mit im Gravitationsfeld ruhender Uhr entspricht dagegen im Fall B der mit K' beschleunigten Uhr. Da diese Uhr sich nicht in einem Inertialsystem befindet, darf auf sie die spezielle Relativitätstheorie nicht angewandt werden. Vielmehr bestimmt eben erst das Ä.Pr., welche Annahme über den Uhrengang in diesem Fall richtig ist, und es folgt, daß bei der Messung mit mitbeschleunigten Uhren die LG. in der Tat vom Orte abhängt. Die Annahme, die Wirkung der Beschleunigung auf die LG. müsse an jedem Ort dieselbe sein, weil ja die Beschleunigung überall gleich groß ist, ist falsch, weil nicht die der Beschleunigung äquivalente Gravitationskraft, sondern das Gravitationspotential den Uhrengang bestimmt.

Zweites Experiment (Doppler-Effekt): Die Äquivalenz wird nur für Signale behauptet, die von L' ausgehen. Ihr Doppler-Effekt kann in zwei Teile zerlegt werden; einen Teil, der schon in der Näherung vorhanden ist, in der man davon absehen darf, daß die Geschwindigkeit des Kastens während der Flugdauer des Lichtsignals gewachsen ist, und einen Teil, der eben davon herrührt, daß der Empfänger des Signals eine etwas größere Geschwindigkeit hat als der Absender sie hatte. Der erste Teil ist Null. Denn man kann ihn als beschleunigungsunabhängigen Effekt nach der speziellen Relativitätstheorie berechnen, nach der der Doppler-Effekt nur von der Relativgeschwindigkeit von Lichtquelle und Beobachter abhängt. Den immer wachsenden Doppler-Effekt, den L' von K_0 aus gesehen zeigt, nimmt der Beobachter in K' wegen seiner immer wachsenden Zeitdilatation nicht wahr. Der zweite Teil des Doppler-Effekts ist zeitlich konstant und genau gleich dem vom Gravitationsfeld verursachten Effekt. Das geht unmittelbar aus der zu Anfang der Arbeit von Herrn Sapper wiedergegebenen Rechnung hervor, wenn man alle Längen und Zeiten in dem Koordinatensystem mißt, in dem L' zur Zeit der Emission des Lichtes ruht; auch in diesem System ist ja nach dem Prinzip von de Sitter im Verein mit dem Relativitätspostulat die LG. gleich c. Der Eindruck, daß der Beobachter dem Licht „davonläuft", entsteht nur von K_0 aus; in diesem System ist aber dafür durch die Lorentz-Kontraktion der Weg $L'M$ bzw. $L'M'$ stets um ebensoviel verkürzt, daß die Zeit, die das Licht für diesen Weg braucht, in K' konstant bleibt.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(Eingegangen 30. August 1939)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Wilhelm Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. VIII, 448 Seiten mit 39 Abbildungen. 8°. S. Hirzel, Leipzig 1939. Ganzleinen RM. 8.—

Wie der Name sagt, soll dieses Buch in erster Linie dem Chemiestudenten bei der Durchführung seines anorganisch-chemischen Praktikums dienen. Die Lektüre selbst lehrt aber, daß hiermit etwas geschaffen ist, was weit über die Grenzen der analytischen Chemie hinausgeht. Man geht wohl nicht fehl, es als ein Lehrbuch der praktischen Chemie schlechthin anzusehen, das wie bisher kein anderes geeignet sein wird, in Verbindung mit einem systematischen Lehrbuch dem Studierenden den Einblick in die moderne anorganische Chemie auf denkbar günstigem Wege zu eröffnen und auch zu vertiefen. Von dem vielen, was eigentlich eines Hinweises bedürfte, sei nur die gut gelungene Auswahl der Präparate genannt, die nicht nur in der bisher üblichen Weise die Substanzkenntnis fördern, sondern auch das Gefühl für die Grundlagen großtechnischer Prozesse wecken möchte.

Rogowski

The National Physical Laboratory. Abstracts of Papers published in the Year 1937. Gr.-8°. III und 71 Seiten. London 1939. His Majesty's Stationery Office. 1 s. 0 d. net.

The National Physical Laboratory. Report for the Year 1938. Gr.-8°. IV und 147 Seiten. London 1939. His Majesty's Stationery Office. 2 s. 6 d. net.

Die erstverzeichnete Druckschrift enthält in 141 Nummern kurze Auszüge aus den Veröffentlichungen des National Physical Laboratory vom Jahre 1937. Wir haben über diese Arbeiten bereits in großen Zügen anläßlich des Referats über den Report 1937 berichtet (diese Zeitschr. **40**, 354, 1939, Nr. 9).

Die an zweiter Stelle genannte Schrift gibt in zusammenfassenden Berichten einen Überblick über die Arbeit des Jahres 1938 in der seit Jahren üblichen Form, d. h. in Einzelberichten der verschiedenen Abteilungen. Wir geben im folgenden einige wichtigere Arbeiten an:

1. Physikalische Abteilung: Temperaturmessung an geschmolzenem Stahl; Raumschall; Schutz gegen Röntgen- und Radiumstrahlen.
2. Elektrische Abteilung: Neue Isolierstoffe; Blitzschutz elektrischer Anlagen.
3. Radioabteilung: Meteorologische Senderballone; atmosphärische Störungen.
4. Meßtechnische Abteilung: Brechungsvermögen der Luft.
5. Ingenieurabteilung: Materialprüfungen bei hohen Temperaturen; Schmierung; Winddruck auf Bauwerke; Reibung und Wärmeübergang.
6. Metallurgische Abteilung: Prüfung mit Röntgenstrahlen; Aluminium- und Magnesiumlegierungen.
7. Aerodynamische Abteilung: Kritische Zahl der Kugel; Störungsgrad und Übergang zur Turbulenz; Stabilitätsuntersuchungen von Flugzeugen.
8. William-Froude-Laboratorium: Vergleichende Messungen an Schiffen und Modellen.

Alles in allem zeigt auch der diesjährige Bericht wieder eine rege, vorwiegend auf Bedürfnisse der Praxis abgestellte Versuchstätigkeit. L. Schiller.

Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1939/40

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Anfänger, 8; Physikalisches Kolloquium (mit Zickendraht, Wehrli und Miescher), 14tägig, 2 g. — **Matthies:** Einführung in die Theoretische Physik IV, 4, Übungen, 1; Analytische Mechanik, 4, Übungen, 1; Mathematisch-physikalisches Seminar, 1. — **Zickendraht:** Nieder- und mittelfrequente Wechselströme, 2, Praktikum, 3; Einführung in die Magnetik und ihre Anwendungen, 1. — **Zehnder:** Geschichte der Physik, 1; Die tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie, 1. — **Wehrli:** Methoden zur Erforschung der Molekularstruktur, 2. — **Miescher:** Aus der Physik der Grenzflächen, 1. —

Universität Berlin. **Gerthsen:** Experimentalphysik für Naturwissenschaftler: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, für Mediziner, 3; Aufbau der Materie, mit Experimenten, 1 g; Physikalisches Anfängerpraktikum für Mediziner, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Orthmann), tägl. — **Orthmann:** Experimentalphysik für Zahnärzte und Pharmazeuten, 4, für Fortgeschrittene: Schwingungslehre, 2; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3. — **Landt:** Experimentalphysik II, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 2; Selbständige physikalische Arbeiten, tägl. — **N. N.:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4. — **Kohler:** Theoretische Optik, 4, Übungen, 1. — **Henning:** Theoretische Mechanik, 4. — **Debye:** Strukturbestimmung mit Hilfe von Röntgen- und Kathodenstrahlen, 2. — **Kolhörster:** Höhenstrahlung I, 1; Radioaktivität in Geo- und Kosmophysik, 1; Besprechungen neuerer Arbeiten über Höhenstrahlung, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten über Höhenstrahlen, tägl. — **Gehrcke:** Ausgewählte Gebiete der Optik, experimentell, 1. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der elektromagnetischen Wellen, 1 g. — **Schüler:** Ausgewählte Kapitel aus der Atomphysik, 1; Atomphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **Philipp:** Ausgewählte Kapitel aus der Physik des Atomkerns, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten in der Kernphysik, tägl. — **v. Weizsäcker:** Theorie der Elektrizität, 3, Übungen, 1. — **Skaupy:** Technische Elektrizitätslehre, 14tägig, 2. — **Trendelenburg:** Angewandte Akustik, 1 g. — **Ritschl:** Erzeugung und Messung des Lichtes; Lichttechnik, 1. — **Justi:** Elektrische Meßtechnik II: Wechselstrommethoden, 1, Übungen, nach Vereinbarung. — **v. Auwers:** Magnetische Meßmethoden, 1. — **Hinderer:** Physik des Elektrons, 1; Elektrische Gasentladungen, 1. — **Verleger:** Korpuskularstrahlen I, 1. — **Schreiber:** Röntgenstrahlen I: Physik, nach Vereinbarung; Die physikalisch-technischen Grundlagen der Röntgendiagnostik, nach Vereinbarung. — **Menzer:** Kristallphysik I, 2. — **v. Laue:** Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalisches Seminar, 2. — **Grotrian:** Spektroskopisches Praktikum (mit Schüler), 4; Spektroskopische Forschungsarbeiten, tägl. — **Friedrich:** Radiologisches Praktikum: Licht, Röntgen, Radium (mit Risse und Schreiber), nach Vereinbarung; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlenforschung (mit Risse und Schreiber), tägl. außer Sonnabend. — **Schumann:** Wehrphysikalische Arbeiten (mit Becker), tägl.; Sprengstoffphysikalische und theoretisch-ballistische Forschungsarbeiten (mit Braunsfurth), tägl. — **Bartels:** Erdmagnetismus, Erdstrom, Polarlicht, 2; Kugelfunktionen in der Geophysik, 1; Meteorologisches und Geophysikalisches Kolloquium (mit Defant), 2 g; Geophysikalische Übungen (mit Rössiger), 2 g. — **Rössiger:** Magnetische und elektrische Verfahren der angewandten Geophysik, 1. — **Zistler:** Praktische Wetterkunde I, 2. — **Knoch:** Klimazonen der Erde, 1. — **Kähler:** Einführung in die Wolken- und Gewitterkunde, 1; Übungen aus dem Gebiet der Meteorologie, atmosphärischen Elektrizität und Strahlung, 2, für Fortgeschrittene, tägl. — **Robitzsch:**

Die atmosphärische Feuchtigkeit und die Niederschlagsbildung, 1; Leitung eigener Arbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Kölzer:** Geschichte des Wetterdienstes II, 1. — **Stumpff:** Periodogrammrechnung nebst geophysikalischen Anwendungen, 2.

Technische Hochschule Berlin. **Geiger:** Experimentalphysik I, 2; Höhere Experimentalphysik, 2; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene (mit Haxel), 8; Praktische Arbeiten im Physikalischen Institut, tägl. — **Westphal:** Physikalische Übungen, 4, Ergänzungen für Physiker, 2. — **Volz:** Theorie der Elektrizität, 3, Übungen, 2. — **Haxel:** Mechanik II, 2, Übungen, 2. — **Kömmnick:** Ausgewählte Kapitel der technischen Physik, nach Vereinbarung; Physikalisch-technisches Praktikum, nach Vereinbarung; Experimentalballistik, nach Vereinbarung; Physikalisch-technische Forschungsarbeiten, Dipl.- und Doktorarbeiten, tägl. — **Picht:** Einführung in die Theorie der Atomphysik II: Wellenmechanik und Matrizenmechanik, 3, Übungen, 1. — **Bollé:** Innere Ballistik, 2, Übungen, 1. — **Becker:** Ausgewählte Kapitel der Wehrtechnik, 1. — **Schmidt:** Die Messung von Druck, Temperatur, Wärmemenge, Heizwert, Feuchtigkeit, Stoffmenge, Gaszusammensetzung, 1; Die Messung hoher Temperaturen, 1. — **Hertz:** Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Ramsauer:** Physikalisch-technische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1; Allgemeine Meßtechnik: Grundlagen und praktische Anwendungen, 2. — **Gehrts:** Wirkungsweise, Bau und Berechnung von Elektronenröhren II: Modulation, Gleichrichtung und Schwingungserzeugung, 2; Fernsehen II, 2. — **Wallot:** Theorie der Röhrenverstärker, 2. — **Cauer:** Theorie der linearen Wechselstromschaltungen II: Einschwingvorgänge, 2. — **Frerichs:** Besprechung ausgewählter Experimente zur Theorie der Elektrizität, nach Vereinbarung. — **Engl:** Tonfilmtechnik, 1; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Weidert:** Geometrische Optik II, 2, Übungen, 2; Seminar für optisches Rechnen II, 2; Theorie und Wirkungsweise der optischen Instrumente II, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente II, 4; Optische Laboratoriumsarbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Lichtkundliche Übungen: Lichttechnik, optische Instrumente, Photographie (mit Arndt und Stenger), 2; Optisches Kolloquium (mit Picht), $1^1/_2$. — **Berthold:** Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung, 1, Übungen, 3. — **Jung:** Einführung in die Geophysik, Bewegung und Figur der Erde, Schwerkraft, Isostasie, Gezeiten, Erdmagnetismus, 2; Geophysikalische Übungen, 14tägig, 2; Geophysikalisches Kolloquium (mit Reich), 14tägig, 2. — **Koschmieder:** Dynamische Meteorologie, 14tägig, $1^1/_2$.

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Mercier), nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Mercier:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 3; Mechanik deformierbarer Körper: Festigkeitslehre, Hydrodynamik, Akustik, 2; Übungen zur theoretischen Physik, 1; Anschauliche Quantentheorie, 1; Seminar, nach Vereinbarung. — **Koestler:** Einführung in die Anwendung der höheren Mathematik in den Naturwissenschaften, 1; Theorie der elektrischen Wechselströme (Fortsetzung), 1; Allgemeine Mechanik mit besonderer Berücksichtigung der Dynamik, 1; Ausgewählte Kapitel der Berechnung elektrischer Schwingungskreise: Elektrische Wanderwellen, 2. — **König:** Verstärkertechnik, mit Demonstrationen, 2; Die Elektronenröhre und ihre Anwendung in Wissenschaft und Technik, eine Einführung, mit Demonstrationen, 1.

Technische Hochschule Braunschweig. **Cario:** Experimentalphysik II: Mechanik, Wärme, Akustik und Molekularphysik, 3, Ergänzungen, 1; Physikalisches Praktikum I und II, 3 und 6, für Pharmazeuten, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Lübcke und Stille), 14tägig, 2 g; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Physik, tägl.; Seminar für Atomphysik (mit Stille), 2; Wissenschaftliche Photographie, 1 g. — **Bergwitz:** Atmosphärische Elektrizität, mit Versuchen, 1; Radioaktivität mit Anwendungen, 1; Anwendung der Röntgenstrahlen, 1; Radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Hübner:** Grundlagen und Methoden der Spektralanalyse, 1. — **Lübcke:** Akustik II; Lautsprecher, Schallstrahlung, 14tägig, 2; Akustische Meßmethoden II, 14tägig, 2; Schalltechnik für Architekten und Bauingenieure, 14tägig, 2; Physikalisch-technische Arbeiten im Laboratorium, nach Vereinbarung g. — **Stille:** Theorie der Elektrizität, 4, Übungen, 1. — **Völl:** Praktische Übungen in Gas- und Luftschutz, nach Vereinbarung.

Universität Breslau. **Schaefer:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Kolloquium (mit Fues, Steubing und Bergmann), 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte, 14tägig, 4, für Fortgeschrittene (mit Steubing), tägl. — **Steubing:** Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen, 2; Handfertigkeitspraktikum, 3; Seminaristisch-didaktische Übungen (mit Groß), 2; Übung in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht (mit Groß), 2. — **Groß:** Schulphysik II: Ausgewählte Kapitel aus Magnetismus, Elektrizität, Optik, 1; Großtaten deutscher Technik, mit Experimenten und Besichtigungen, 3. — **Fues:** Theoretische Physik III: Elektrodynamik und Optik, 5, Übungen, 3, Seminar über ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, 2 g. — **Jüttner:** Einführung in die theoretische Physik, 2. — **Bergmann:** Hochfrequenz-Praktikum, 2.

Technische Hochschule Breslau. **Bergmann:** Experimentalphysik II, 4, Besprechung, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Schuster), 3, für Bauingenieure, 2, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar mit Schuster), 2; Physikalisches Zwischenpraktikum (mit Schuster), 3. — **Fues:** Theoretische Physik III: Elektrodynamik, 4; Seminar über Fragen der theoretischen Physik, 2. — **Groß:** Schulphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 1; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht, 2. — **Schuster:** Grundlagen der Elektroakustik, 2. — **Haude:** Die Grundlagen einer dynamischen Klimatologie, 1; Meteorologisches Kolloquium, 2.

Technische Hochschule Dresden. **Stuart:** Experimentalphysik II, 4; Ergebnisse der modernen Physik, 1 g; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, 9; Selbständige Arbeiten im Physikalischen Institut, tägl.; Physikalisches Kolloquium

(mit Falkenhagen und Wiedmann), 1 g. — **Falkenhagen:** Theoretische Physik: Mechanik, 3, Übungen, 1; Größere physikalische Arbeiten, tägl. — **Wiedmann:** Spektrum und Atombau, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen: Roh- und Werkstoffprüfung, 3 und 6; Selbständige Arbeiten im Röntgen-Laboratorium, ganztägig. — **Teichmann:** Die technische Bedeutung der photoelektrischen Erscheinungen, 1; Einführung in die Behandlung einfacher mathematisch-physikalischer Probleme I, 1. — **Fleischer:** Die Photozelle, 1. — **Frieser:** Grundlagen der Photographie, 2, Ergänzungen, 1 g; Photographisches Praktikum I für Anfänger, 4, II für Fortgeschrittene, 4; Selbständige Arbeiten im Photographischen Institut, 2, 4, halb- und ganztägig; Kolloquium über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, 1 g. — **Klughardt:** Die photographischen Objekte, 2; Die Mikroskope, 1, Praktische Ergänzungen, 1; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der praktischen Optik, ganztägig. — **Joachim:** Ausgewählte Kapitel der Kinematographie und des Tonfilms, 1 g. — **Goldschmidt:** Einführung in die Meteorologie, 2; Übungen und größere Arbeiten, nach Vereinbarung g. — **Günther:** Geschichte des mathematisch-physikalischen Unterrichts, dabei Geschichte der Schulmathematik und Schulphysik, 2 g; Praktisch-pädagogisches Seminar, Praktische Pädagogik, Mathematisch-physikalische Unterrichtslehre, 2 g. —

Universität Erlangen. Gudden: Experimentalphysik: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 3; Ausgewählte Abschnitte der Elektrizitätslehre, für Naturwissenschaftler, 2; Übungen im Beobachten und Messen, für Fortgeschrittene, 24, für Physiker, 12, für Pharmazeuten, Chemiker und Naturwissenschaftler, 4, für Mediziner, 2; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger und Rump), 1. — **Reiger:** Theoretische Physik: Mechanik, 4, Übungen, 1; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Rump:** Röntgenkunde, 1. —

Universität Freiburg (Schweiz). Dessauer: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 5, Ergänzung, 1; Repetitorium der Physik, 1; Einführung in die neuere Physik: Relativität, Quantenphysik, Atomphysik (Fortsetzung), 1; Kolloquium für Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 3, für Pharmazeuten, 4; Anfängerpraktikum für Naturwissenschaftler, 12; Physikalisches Praktikum und Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Brasey:** Höhere Optik, 2; Fragen der Experimentalphysik, für Anfänger, nach Vereinbarung. — **Pfluger:** Mathematische Physik: Elektrizität und Optik, mit Übungen, 4, Seminar, nach Vereinbarung. —

Universität Göttingen. Pohl: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik III, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Becker, Joos und Reich), 2. — **Joos:** Physik des Atomkernes, 2; Physikalisches Praktikum, 12, für Mediziner (mit Hanle), 2; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten (mit Hanle), tägl. — **Hilsch:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik IV, 2. — **Becker:** Wärmetheorie und statistische Mechanik, mit Übungen, 4; Seminar für theoretische Physik, 2 g; Anleitung zum selbständigen Arbeiten, tägl. — **Hanle:** Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, mit Experimenten, 1. — **Mollwo:** Einzelthemen aus der neueren Physik, mit Experimenten (Fortsetzung), 1. — **Mannkopff:** Kursus der quantitativen und qualitativen Emissionsspektralanalyse, tägl.; Atombau und Spektrallinien, 2. — **Reich:** Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, mit Experimenten, 2; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 1 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Glaser:** Trockengleichrichter in Physik und Technik, nach Vereinbarung g. — **Küstner:** Physik und Technik der Röntgenstrahlen, 1 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Röntgenphysik, tägl. g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf physikalisch-medizinischem Grenzgebiete, tägl. g. — **Betz:** Flugmechanik mit Übungen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Prandtl:** Aeromechanik, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik (mit Betz, Schuler und Schultz-Grunow), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Strömungslehre, tägl. — **Schuler:** Festigkeitslehre und Elastizitätstheorie, 2; Mechanik-Praktikum, 8; Seminar über Fragen der angewandten Mechanik, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **N. N.:** Schalentheorie, 1. — **Angenheister:** Angewandte Geophysik: Aufschußmethoden, 2; Erdmagnetismus, 1 g; Geophysikalisches Praktikum, 3 g; Statik und Dynamik der Atmosphäre, 1; Geophysikalisch-Meteorologisches Kolloquium (mit Suckstorff), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Suckstorff:** Flugmeteorologie, 2, Übungen, nach Vereinbarung; Spezielle tropische Wettererscheinungen: Orkan, Tornado, Gewitter, 1. —

Universität Halle. Kast: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, Ergänzungen für Naturwissenschaftler, 2; Methoden und Ergebnisse der Feinstrukturuntersuchungen von Spektrallinien, 1; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Pose), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Smekal), 2 g; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 2. — **Smekal:** Mechanik, 4, Übungen, 1 g; Theorie der Atomkerne, 1 g; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Rexer), tägl.; Seminar für theoretische Physik, 2 g. — **Pose:** Korpuskularstrahlen, 2; Atomphysikalisches Praktikum, 6; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Rexer:** Ausgewählte Kapitel aus der Ballistik, 1; Lichttechnik, 1. —

Universität Jena. Kulenkampff: Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, Atomphysik, 4, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum, für Mathematiker und Physiker (mit Wißhak), 6, für Chemiker und Pharmazeuten (mit Wißhak), 2, für Mediziner (mit Raether und Wißhak), 2, für Fortgeschrittene (mit Raether), 10; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Hettner und Raether), tägl.; Besprechung von Arbeiten aus dem Physikalischen Institut (mit Hettner), 14tägig, 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Kuhl und Hettner), 2 g. — **Hettner:** Theoretische Optik (mit Wessel), mit Übungen, 4; Theorie der Elektrizität II, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar für Fortgeschrittene (mit Wessel), 1 g. — **Bauersfeld:** Theorie des technischen Kreisels, 1. — **Wessel:** Atommechanik III: Spin und Mehrkörperproblem, 2. — **Wißhak:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Atomphysik, 2; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Raether:** Elektronenoptik und ihre Anwendungen: Elektronenmikroskop usw., 1. — **N. N.:**

Hochfrequenztechnik, 3; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2. — **Kühl:** Wellenoptik II: Dispersion, Metall- und Kristalloptik, 3; Strahlungsschutz (des menschlichen Auges), 1 g; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 4; Mikroskopisches Praktikum, 2; Optisches Seminar: Rechenübungen zur Konstruktion optischer Instrumente, 14tägig, 2; Optisches Kolloquium, 14tägig, 2 g; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl. — **Henry Siedentopf:** Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie, 1. — **Rzymkowski:** Einführung in die Stereophotographie, 1, Übungen, nach Vereinbarung. — **Sieberg:** Geologische Einführung in die Geophysik, 1 g; Dynamik der Erdrinde, Bodenmechanik und erdbebenkundliche Bautechnik unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Wirtschaft, 1 g; Erdbebenkundlich-bodenmechanisches Praktikum, nach Vereinbarung g; Erdbebenkundliches Kolloquium, g; Anleitung zu selbständigen erdbebenkundlichen Arbeiten, tägl. g. — **Meißer:** Aufbau des Erdkörpers, 2 g; Geophysikalisches Praktikum: Einführung in die Instrumentenkunde für angewandte Geophysik (mit Müller und Martin), 2 g, Allgemeine geophysikalische Untersuchungsmethoden, 2 g; Geophysikalisches Kolloquium (mit Martin), nach Vereinbarung g; Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Arbeiten, tägl. g. — **M. Müller:** Die physikalischen Grundlagen der Funkmutung, 1 g. — **Martin:** Besprechung ausgeführter geophysikalischer Aufschlußmessungen, 1 g. — **Heinrich Siedentopf:** Praktische Astrophysik, 2; Himmelsmechanik, 2; Flugmeteorologie, 1; Wetterkarte und Wettervorhersage, mit Übungen, 3; Astronomisches Kolloquium, 2 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. g. —

Universität Königsberg. **Schütz:** Allgemeine Experimentalphysik II, 5 und 3, Ergänzung, 2; Seminar für theoretische Physik (Supraleitung) (mit Sauter), 14tägig, 2 g; Physikalisches Seminar: Elektrolyte (mit Sauter und Kretschmann), 2 g; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, 6 und 3, für Fortgeschrittene, halbtägig; Physikalischer Kurs, 4 und 2; Anleitung zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig g. — **Sauter:** Theoretische Physik I: Mechanik der starren Körper, 2, Übungen, 1 g; Mathematik für Naturwissenschaftler I, 2, Übungen, 2 g; Einführung in die Quantenmechanik: Welle und Korpuskel, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Kretschmann), 14tägig, 2. — **Kretschmann:** Optik, 4, Übungen, 1 g. — **Reichenbächer:** Physik der Fixsterne, 2. — **Przybyllok:** Astrophysik, 2; Arbeiten auf der Sternwarte für Fortgeschrittene, g; Astronomisches Kolloquium, g. — **Lettau:** Mechanik und Thermodynamik der Atmosphäre, 2; Atmosphärische Turbulenz, 1; Einführung in die allgemeine Geophysik, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium, 1½ g; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig g. —

Universität Leipzig. **Hoffmann:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, für Mediziner, 3; Höhere Physik, Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum, 3, 6 oder 9, für Mediziner, Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten, 3; Selbständige physikalische Arbeiten, 24 oder 44; Seminar über die Arbeiten des Instituts, nach Vereinbarung g; Physikalisches Kolloquium (mit Heisenberg), 1½ g. — **Heisenberg:** Theoretische Physik III: Elektrizitätslehre, 4, Übungen, 1; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hund), 2 g; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit Hund). — **Hund:** Theorie des Aufbaues der Materie, 2; Theorie der Metalle, 2. — **Schiller:** Einführung in die technische Wärmelehre, 2, Übungen, nach Vereinbarung g; Technisch-physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene: Angewandte Mechanik und Thermodynamik, 9; Selbständige physikalische Arbeiten, 24 oder 44; Besprechung neuerer Arbeiten aus Strömungs- und Wärmelehre, 14tägig, 2 g. — **Karolus:** Hochfrequenztechnik, 2, Übungen, 3; Angewandte Elektrizitätslehre, 9; Selbständige physikalische Arbeiten, 24 oder 44; Besprechung neuerer Arbeiten, nach Vereinbarung g. — **Döpel:** Spektroskopie, 2; Kernphysikalisches Praktikum, 3; Praktikum für Fortgeschrittene, 9; Selbständige physikalische Arbeiten, 24 oder 44. — **Möbius:** Kernumwandlungen durch Neutronen, 1. — **Kaempf:** Lichtelektrizität, 1. — **Weickmann:** Dynamik der Atmosphäre, 2; Aerologie, 2 g; Arbeiten im Geophysikalischen Institut und im Observatorium, tägl.; Geophysikalisches Praktikum: Graphische und numerische Auswertungsmethoden, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 g. —

Universität Marburg. **Grüneisen:** Experimentalphysik I, 4 und 3; Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Kneser und Vogt), 6, für Pharmazeuten, 3, für Mediziner, 2, für Fortgeschrittene, 8, für Geübte: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, tägl. — **Hückel:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Ergänzungen und Übungen, 2. — **Kneser:** Atomphysik I, 2. — **Vogt:** Physik des Fluges und des Schusses, 1½.

Universität München. **Gerlach:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, für Mediziner, 3; Physikalische Übungen für Anfänger A, 4, B, 4, C, 4; Demonstrationspraktikum für Mediziner, 2; Physikalische Übungen für Pharmazeuten, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Rüchardt), tägl.; Übungen für Fortgeschrittene (mit Rüchardt), tägl.; Physikalisches Seminar (mit Rüchardt), 1½. — **Rüchardt:** Höhere Physik mit Versuchen: Molekularphysik, 1½ g. — **Maue:** Elektrodynamik, 4, Übungen, 2, Seminar, 2; Metalltheorie (mit Welker), 2. — **Auer:** Physikalische Meßverfahren in der Technik, 1; Besprechung metallkundlicher Fragen (mit Bittel), 1. — **Bittel:** Elektromagnetische Strahlung: Wärmestrahlung, optische Spektren, Röntgenstrahlen, 1. — **Schmauß:** Wetterkunde I, 4, Übungen und Ergänzungen, 1; Besprechungen für Fortgeschrittene (mit König), 14tägig, 1½. — **König:** Flugmeteorologie, 2. — **Findeisen:** Luftelektrizität und Luftoptik, 2. —

Technische Hochschule München. **N. N.:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik, einschließlich Elektrotechnik, 1, Übungen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus Physik, ganztägig. — **Meißner:** Technische Physik IV: Ausgewählte Kapitel aus dem Gesamtgebiet, 3; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, tägl. — **Tomaschek:** Experimentalphysik II, 4; Ausgewählte Kapitel aus der Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit v. Angerer), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische

Arbeiten (mit Goubau und Deutschbein), tägl.; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2. — **Ammann:** Kinematographie I, mit Vorführungen, 1. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene III: Physikalische Optik, Spektroskopie, Photographie, 2. — **Goubau:** Elektronenröhren, 1. — **Schnaidt:** Meteorologie: Wettervorhersage und Fliegerwetterkunde, 1; Klimatologie, 1. —

Universität Prag. **Glaser:** Experimentalphysik I, 4; Physikalische Übungen, 6; Theoretische Physik I, 4, Seminar, 3; Elektronenoptik, 3. — **Sedlmeyer:** Allgemeine Geophysik, $2^1/_2$. — **Lucerna:** Allgemeine Geophysik: Klimatologie, $2^1/_2$. —

Universität Wien. **Schweidler:** Experimentalphysik II, 3; Physikalisches Praktikum für Mediziner (mit Haschek), 2; Mittelschul-Experimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 g. — **Haschek:** Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6, für Vorgeschrittene, 10; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Kirsch:** Experimentalphysik I, 5, für Pharmazeuten, 4; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Einführung in wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Stetter:** Mechanik I, 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Einführung in wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Flamm:** Thermodynamik, 5; Seminar für theoretische Physik, 1, Proseminar, 1. — **Ortner:** Radioaktivität und Kernphysik, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitut, tägl. — **Ettenreich:** Elektrische Entladungen in Gasen, 2. — **Sexl:** Theorie der Wärmestrahlung, 2. — **Sirk:** Elemente der theoretischen Physik I, 4; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 3. — **Bauer:** Quantentheorie und Wellenmechanik des Atoms, 2; Physikalische Statistik, 1. — **Seidl:** Röntgenstrahlen, 2. — **Karlik:** Spektralanalyse mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Anwendungen, 2. — **Schintlmeister:** Verstärkerröhren, 2. — **Ficker:** Meteorologie I, 3; Meteorologische Übungen, 2; Meteorologisches Konversatorium, 2. — **Lauscher:** Aerologie, 2. —

Universität Zürich. **Meyer:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Ergänzungen, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerücktere, halbtägig, Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Seminar über Experimentalphysik (mit Bär und Zuber), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel, Bär und Zuber), 2 g. — **Wentzel:** Thermodynamik und kinetische Theorie der Gase, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Probleme der Quantentheorie, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar (mit Stueckelberg), 2 g. — **Bär:** Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2, Theoretische Ergänzungen, 1. — **Ratnowsky:** Vektoranalysis, 2. — **Zuber:** Kernphysik, 1; Repetitorium der Experimentalphysik, 1. — **Frl. Stücklen:** Molekülspektren, 1. — **Götz:** Meteorologie: Dynamik der Atmosphäre, 2. — **Lugeon:** Allgemeine Meteorologie, mit Rücksicht auf das Flugwesen, 2. —

Technische Hochschule Zürich. **Scherrer:** Physik I: Mechanik, Wellenlehre, Optik, 4, Übungen, 1 und 2; Atomumwandlung und künstliche Radioaktivität, 2; Seminar über aktuelle Probleme der experimentellen Physik, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli), 2; Selbständige Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24. — **Pauli:** Statistische Mechanik und Quantentheorie, 3, Übungen, 1; Theorie der Bremsung von Elementarteilchen, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, tägl. — **Tank:** Experimentalphysik: Mechanik und Elektrizität, 3, Übungen, 1; Technische Optik, 2; Hochfrequenztechnik II, 2; Praktikum in Hochfrequenztechnik, 3, 6 und 12; Diplomarbeiten in Hochfrequenztechnik; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Hochfrequenztechnik, 8, 12 und 24. — **Fischer:** Elektrische Viel- und Vierpole, 2; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl. — **Amberg:** Allgemeine Didaktik des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts, 1. — **E. Brandenburger:** Technische Röntgendurchstrahlung, mit Demonstrationen, 2. — **Busch:** Kurs für Feinmechanik, 2. — **Kavre:** Mechanik, II, 4, Übungen, 3, Kolloquium, 1; Analytische Mechanik, 2, Übungen, 1. — **Fierz:** Klassische Theorie und Quantentheorie der Felder, 2. — **Gaßmann:** Angewandte Geophysik, 2; Geophysikalische Übungen, 3. — **Lehmann:** Wetter- und Klimalehre, 2. — **Lugeon:** Allgemeine Meteorologie, mit Rücksicht auf das Flugwesen, 2. — **Oßwald:** Architektur-Akustik und Schallisolation, 2; Leitung selbständiger Arbeiten im Laboratorium für Akustik, tägl. — **Ratnowsky:** Spezielle Didaktik des Physikunterrichts, 2. — **Rüst:** Photographie I, 2; Mikrophotographie, 1; Photographisches Praktikum, 2; Photographisches Vollpraktikum, tägl. — **Sänger:** Theoretische Akustik, 2; Wetterdienst der Artillerie, 1. — **Waldmeier:** Physik der Sonne, 1. — **Zeller:** Photogrammetrie II: Luftphotogrammetrie, 2, Übungen, 2. — **Ziegler:** Mechanik II, 4, Übungen, 3; Kolloquium, 1. —

NACHRICHTEN

Ernannt: Dozent Dr. Ing. Hermann Friese zum ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Universität Wien Dr. Georg Stetter zum ord. Professor für höhere Physik, der wissenschaftliche Angestellte am Physikalischen Staatsinstitut in Hamburg und Dozent an der Universität daselbst, Dr. Hans Meyer zum außerplanmäßigen Professor für Physik ebenda, der Dozent für organische Chemie an der Universität und Technischen Hochschule Breslau Dr. Ernst Koenigs zum beamteten außerplanmäßigen Professor ebenda, an der Universität Wien Dr. Anton Huber zum ord. Professor für Mathematik ebenda, der Privatdozent an der Universität Wien Dr. Gustav Ortner zum a. o. Professor für höhere Physik ebenda, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Heinrich Carlsohn zum beamteten a. o. Professor der Chemie ebenda

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany